

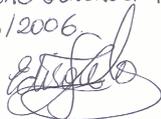
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

ESTUDO DA EVOLUÇÃO DINÂMICA DE NANOFIOS DE COBRE E OURO

Edgard Pacheco Moreira Amorim
Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

ESTE EXEMPLAR
CORRESPONDE A REDAÇÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DEFENDIDA PELO
ALUNO EDGARD PACHECO
M. AMORIM E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA
EM 24/03/2006.



Campinas - SP, 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Am68e Amorim, Edgard Pacheco Moreira
Estudo da evolução dinâmica de nanofios de
cobre e ouro / Edgard Pacheco Moreira Amorim. --
Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Edison Zacarias da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanofios. 2. Dinamica molecular. 3. Cobre.
4. Ouro. I. Silva, Edison Zacarias da. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Study of dynamical evolution of copper and gold nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Nanowires
 2. Molecular dynamics
 3. Copper
 4. Gold
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Edison Zacarias da Silva
Prof. Antonio José Roque da Silva
Prof. Varlei Rodrigues
- **Data da defesa:** 24.03.2006



ANO
40



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **EDGARD PACHECO MOREIRA AMORIM – RA 991644**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 24/03/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva (Orientador da Candidata)
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Valnei Rodrigues – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP/SP

Aos meus pais

Edegard de Sá Amorim e
Zenita Pacheco Moreira Amorim

por todo apoio a minha carreira.

Agradecimentos

O trabalho de uma dissertação de mestrado conta direta ou indiretamente com a ajuda e o suporte de várias pessoas sem as quais a realização deste trabalho não seria possível:

Ao Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva, por todo seu profissionalismo através de uma excepcional orientação e pelas diversas discussões que enriqueceram muito meu aprendizado em física computacional.

Ao Giovani Faccin, colega de grupo e de república, primeiramente pela amizade que transcende o profissionalismo e em segundo lugar, por todas as dicas computacionais e discussões sobre simulações, que foram imprescindíveis em diversos pontos deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Alex Antonelli e Dr. Silvio Antônio Sachetto Vitiello, pela participação nas bancas de qualificação e pré-requisito, cujas dicas e opiniões ajudaram a aperfeiçoar a apresentação deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Antônio José Roque da Silva (USP) e Dr. Varlei Rodrigues, pela participação na banca de defesa do mestrado, pelas diversas sugestões, discussões valiosas e correções anteriores à defesa e após a minha apresentação.

Aos meus velhos amigos: Alberto Moreau, André Steklain, David Cusmovas, Dominique Netto e Myriano Henriques por toda a amizade desde o início da graduação, pela preocupação e apoio não só profissional, mas pessoal também.

Aos meus novos amigos na pós-graduação: Ezequiel Siqueira, Felipe Arretche, Andréia Hisi, André Gazoto, Antônio Gasperini, Adriana Lopes, José Polanco (Pépe), Alex Bernardini, Diego Gratieri, George Loula, Bruno da Cunha, Fernando Sato e Oscar Munoz que tornam o ambiente de trabalho enriquecedor e as várias madrugadas trabalhando muito mais divertidas!

Ao pessoal da secretaria da pós-graduação, Armando, Cássia e Maria Ignez e do suporte do CENAPAD-SP, Ana e Fernando sempre muito solícitos e dispostos a ajudar.

A CAPES pela minha bolsa de estudos, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro na participação de congressos e ao CENAPAD pelo suporte computacional.

Ao meu irmão Vinícius Amorim e seus colegas de república por toda hospitalidade ao me receber diversas vezes em Itajubá, quando eu precisava descansar e repor as energias.

Por último e não menos especial, a Janaína Santos por todo seu companheirismo, amizade e apoio incondicional há vários anos.

Muito Obrigado!

Resumo

Nanofios metálicos são objetos de estudo há pelo menos quinze anos e o interesse nestes novos materiais tem aumentado continuamente devido à possibilidade de utilizá-los como contatos metálicos em nanodispositivos eletrônicos. Por exemplo, entre duas pontas de nanofios ultrafinos, é possível inserir pequenas estruturas, tais como fulerenos ou moléculas orgânicas, podendo ser utilizados como dispositivos. A produção e a evolução de nanofios metálicos têm sido investigadas experimentalmente com o uso de várias técnicas, sendo a microscopia de transmissão de alta resolução uma das mais importantes. Enquanto há vasta literatura sobre o ouro, poucos trabalhos foram feitos sobre o cobre, outro importante metal. Neste trabalho estudamos a evolução dinâmica de nanofios de cobre sob tensão nas direções cristalográficas [111], [110] e [100] de elongação até a ruptura. A fim de comparar alguns resultados do cobre com o ouro fizemos o mesmo estudo para o ouro nas direções [111] e [110], para evidenciar diferenças e similaridades entre esses dois metais. O método utilizado para este estudo é a dinâmica molecular Tight-Binding. Este método mostrou-se uma excelente ferramenta para estudar a evolução dinâmica de nanofios metálicos, porque é mais preciso do que métodos utilizando potenciais empíricos já que calcula a estrutura eletrônica a cada passo na simulação e computacionalmente, muito mais rápido do que métodos de primeiros princípios. Apresentamos a evolução temporal das estruturas, a formação dos defeitos estruturais, a formação das pontas, cadeias atômicas lineares e as forças sustentadas pelos nanofios. Observamos que as forças sustentadas pelos nanofios têm comportamento dente-de-serra e que os nanofios de cobre formam cadeias atômicas lineares muito menores do que as formadas no ouro. Constatamos também a existência de estruturas helicoidais e comparamos a geometria estrutural entre nossos nanofios e imagens de microscopia. Nossos resultados estão em boa concordância com resultados experimentais.

Abstract

Metallic nanowires have been a subject of study for at least fifteen years. The interest in these new materials is increasing continuously due to the possibility of using them as metallic contacts in electronic nanodevices. For example, between two tips of very thin nanowires, it is possible to insert small structures, such as carbon buckyballs or small organic molecules, with the possibility of use as devices. The production and evolution of metal nanowires have been investigated experimentally with many techniques, the high resolution transmission electron microscopy one of the most important. While gold has received a lot of attention, copper which is also an important metal has had few works devoted to it. In this work we study the dynamical evolution of copper nanowires under stress along the [111], [110] and [100] crystallographic directions of elongation until their ruptures. In order to compare some results between copper and gold, we have performed the same study for gold in the [111] and [110] directions, to elucidate differences and similarities between these metals. The method used was the Tight-Binding Molecular Dynamics (TBMD). The TBMD calculations have been shown to be an excellent tool to study evolution of gold nanowires. This method is more accurate than empirical potential methods since it explicitly solves for the electronic structure at each time step, and it is much faster than first principles method. We present the dynamical evolution of the structures, the formation of structural defects, tips, linear atomic chains and the forces sustained by the nanowires. We observed that the forces sustained by the nanowires have a sawtooth behavior and that the copper nanowires form linear atomic chains which are much smaller than the chains formed in gold nanowires. We observed also, helicoidal structures and compare the structural geometry between our nanowires and images obtained from microscopy. Our results are in good agreement with the experimental results.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Motivação	1
1.2	Produção de nanofios metálicos	3
1.3	Resultados experimentais de nanofios de cobre e ouro	5
1.4	Simulações computacionais	6
1.5	Objetivos	7
1.6	Organização	7
2	Método das Ligações Fortes ou <i>Tight-Binding</i>	9
2.1	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)	9
2.2	LCAO simplificado	13
2.3	Novo <i>Tight-Binding</i> de Energia Total (NRL TBTE)	14
2.4	<i>Tight-Binding</i> Estático e Dinâmico	17
3	Dinâmica Molecular <i>Tight-Binding</i>	18
3.1	Dinâmica molecular clássica	18
3.2	Algoritmo de integração do tempo	19
3.3	Condições periódicas de contorno e critério da imagem mínima	21
3.4	Dinâmica molecular <i>Tight-Binding</i>	22
3.5	Dados de entrada e saída das simulações	23
3.6	Um exemplo: cluster de Cu ₆₃	24
4	Evolução Dinâmica de Nanofios de Cobre e Ouro	26
4.1	Apresentação geral dos resultados	26
4.2	Estruturas iniciais e protocolos das simulações	27
4.2.1	Nanofios de Cu e Au alongados na direção [111]	29
4.2.2	Nanofios ocos de Cu e Au alongados na direção [111]	36
4.2.3	Nanofio de Cu formado por planos fcc (111) com empacotamento AB entre planos	41

4.2.4	Nanofio de Cu alongado na direção [110]	44
4.2.5	Nanofio de Au alongado na direção [110]	47
4.2.6	Nanofio de Cu alongado na direção [100]	54
4.3	Distâncias interatômicas	56
5	Conclusão e Perspectivas	59
A	Exemplo de cálculo de parâmetro SK	62
B	Teorema de Hellman-Feynman	65
C	Parâmetros SK para cobre e ouro	67

Lista de Figuras

1.1	Esquema ilustrativo de condutor difuso e balístico [2].	2
1.2	Alguns exemplos da utilização de nanocontatos e seu impacto na ciência atual [5, 6].	3
1.3	Representação da formação de nanocontato usando uma ponta de STM [2].	4
1.4	Vista de cima e de lado de uma junção de quebra controlada mecanicamente, com (1) fio entalhado, (2) dois suportes de sustentação contrária, (3) barra de sustentação, (4) epoxy para fixação e (5) piezoelétricos empilhados [2].	4
1.5	Formação de filamentos para obtenção de imagens de HRTEM [22].	5
1.6	Imagens de HRTEM [26] de (a)-(c), nas quais pode ser observada a formação de um nanofio de ouro composto por uma linha de três átomos. Em (d), temos a ruptura deste nanofio. Em alguns casos as distâncias interatômicas (em Å) são bem maiores que as do sólido volumétrico (e).	6
1.7	Nanofios metálicos em diferentes direções de alongação: à esquerda, ouro [8]: (a) [100], (b) [110] e (c-e) [111]; à direita, cobre [9]: (a,b) [100], (c,d) [110] e (e,f) [111].	6
3.1	Condições periódicas de contorno definindo uma superfície (em duas dimensões): a célula primária no centro (em amarelo) é repetida por todo o espaço. Para manter a densidade da célula constante, quando uma partícula sai da célula imediatamente outra partícula entra na célula no lado oposto. Critério da imagem mínima: Apenas as partículas que estão dentro do círculo (em vermelho) interagem com a partícula no centro do círculo (em laranja) e independe se as partículas interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte R_C	22
3.2	À esquerda: estrutura inicial do Cu_{63} , no centro: estrutura final após 3000 fs de simulação no <i>ensemble</i> microcanônico e à direita: fazendo <i>annealing</i> com o maior parâmetro de fricção iônica $\gamma = 0,1 \text{ fs}^{-1}$. Repare na diferença de relaxação estrutural no <i>ensemble</i> microcanônico em relação ao <i>annealing</i> com um alto valor de γ	25

3.3	À esquerda: Energia pelo tempo da simulação no <i>ensemble</i> microcanônico onde podemos perceber que desprezando flutuações de erro numérico, a energia total do sistema é totalmente conservada. À direita: Variação da temperatura no <i>ensemble</i> microcanônico e para diferentes valores de fricção iônica no <i>annealing</i>	25
4.1	Estrutura inicial dos nanofios: (A) alongado na direção [111] com 12 planos em camadas de 7/6/7 átomos, totalizando 80 átomos e (B) pilha de 10 planos fcc (111) com empacotamento AB em camadas de 7 átomos, totalizando 70 átomos.	28
4.2	Estrutura inicial dos nanofios alongados nas direções: (A) [110] com 10 planos em camadas de 8/9 átomos, totalizando 85 átomos e (B) [100] com 8 planos em camadas de 12/9 átomos, totalizando 84 átomos.	29
4.3	Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [111] até a ruptura em $L_W = 38,32 \text{ \AA}$	30
4.4	Primeira etapa da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [111].	31
4.5	Etapa final da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [111] até a ruptura em $L_W = 49,62 \text{ \AA}$	32
4.6	(A) Cobre alongado na direção [111]: Em (i), temos a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) correspondendo a $L_W = 26,82 \text{ \AA}$, evoluindo até a constrição de um átomo em $L_W = 33,32 \text{ \AA}$ (viii). (B) Ouro alongado na direção [111]: Novamente, temos em (i) a relaxação inicial, surgimento do defeito em $L_W = 30,12 \text{ \AA}$ (iii) e finalmente, a constrição de um átomo em $L_W = 38,62 \text{ \AA}$ (x).	33
4.7	(A) Cobre alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio em (e) com $L_W = 38,32 \text{ \AA}$. Em (f), temos a retração das pontas. (B) Ouro alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio em (i) com $L_W = 49,62 \text{ \AA}$	35
4.8	Evolução das forças sustentadas pelo nanofio de parede única de cobre.	36
4.9	Evolução das forças sustentadas pelo nanofio de parede única de ouro.	37
4.10	(A) Nanofio de parede única de cobre alongado na direção [111]: Em (i), temos a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) e constrição de um átomo em $L_W = 33,32 \text{ \AA}$ (vi). (B) Nanofio de parede única de ouro alongado na direção [111]: Novamente, temos em (i) a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) e finalmente, a constrição de um átomo em $L_W = 35,62 \text{ \AA}$ (viii).	38
4.11	Nanofio de parede única de cobre alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio (d) e retração das pontas (e).	39
4.12	Nanofio de parede única de ouro alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio (d).	39

4.13	Forças sustentadas por átomo entre os nanofios de Cu [111] e Au [111] comparado ao seus respectivos nanofios de parede única.	40
4.14	Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB até a ruptura em $L_W = 36,80 \text{ \AA}$	41
4.15	Nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB: Relaxação inicial (i) e surgimento do defeito em aproximadamente $L_W = 29,80 \text{ \AA}$ (ii) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 34,30 \text{ \AA}$ (xi).	42
4.16	Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (d) do nanofio de cobre alongado na direção perpendicular aos planos fcc (111) com empacotamento AB. Em (e) temos uma retração pouco significativa das pontas.	43
4.17	Primeira etapa da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [110].	44
4.18	Etapa final da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [110] até a ruptura em $L_W = 30,50 \text{ \AA}$	45
4.19	(A) Nanofio de cobre alongado na direção [110]: Em (i), temos a relaxação inicial, em (ii) relaxação total da estrutura, surgimento do defeito em (ix) e constrição de um átomo em $L_W = 22,80 \text{ \AA}$ (xiv). (B) Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (h) do nanofio de cobre alongado na direção [110]. Em (i) temos a retração das pontas.	46
4.20	Primeira etapa da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110].	48
4.21	Etapa intermediária da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110].	49
4.22	Etapa final da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110] até a ruptura em $L_W = 51,60 \text{ \AA}$	50
4.23	Evolução do espiralamento do nanofio de ouro alongado na direção [110] sob duas diferentes perspectivas de (1) a (18) e em (19) e (20).	51
4.24	Imagens de um nanofio de ouro helicoidal de múltiplas camadas feita por HRTEM [70]. Em (a) temos 11 e 4 átomos por camada e em (b) temos 7 e 1 átomos respectivamente.	52
4.25	Nanofio de ouro alongado na direção [110]: Relaxação inicial (i), surgimento dos primeiros defeitos estruturais em aproximadamente $L_W = 26,80 \text{ \AA}$ (iv) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 40,40 \text{ \AA}$ (xvi).	53
4.26	Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio de ouro alongado na direção [110] em (j).	53
4.27	Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [100] até a ruptura em $L_W = 29,60 \text{ \AA}$	54

4.28	Nanofio de cobre alongado na direção [100]: Relaxação inicial (i), surgimento do defeito em aproximadamente $L_W = 18,80 \text{ \AA}$ (ii) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 25,20 \text{ \AA}$ (viii).	55
4.29	Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (d) do nanofio de cobre alongado na direção [100]. Já em (e) temos a retração das pontas.	56
4.30	Distâncias interatômicas antes da ruptura para o cobre alongado na direção: (A) [111], (B) [111] (nanofio de parede única), (C) e (D) ambos formado por planos fcc (111) com empacotamento AB, (E) [110] e (F) [100]. As setas em vermelho referem-se as ligações onde ocorreram as rupturas.	57
4.31	Distâncias interatômicas antes da ruptura para o ouro alongado na direção: (A) [111], (B) [111] (nanofio de parede única) e (C) [110]. As setas em vermelho correspondem as rupturas.	58
A.1	Ligação π (aproximação lateral) e σ (interpenetração frontal) entre dois orbitais p_x	62
A.2	Sistema de coordenadas $O_{x'y'z'}$ e O_{xyz}	63

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros utilizados nos protocolos de todas as simulações.	28
5.1	Resultados gerais de todas as simulações deste trabalho.	60
C.1	Parâmetros Slater e Koster do cobre utilizados nas simulações.	67
C.2	Parâmetros Slater e Koster do ouro utilizados nas simulações.	68

Capítulo 1

Introdução

"Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?". *Richard Feynman*

"In natural science, Nature has given us a world and we're just to discover its laws. In computers, we can stuff laws into it and create a world". *Alan Kay*

O propósito deste capítulo é contextualizar a importância dos nanofios na ciência dos materiais: será abordado desde a sua fabricação em laboratório por diferentes técnicas até alguns resultados experimentais relevantes para nosso trabalho. Em seguida forneceremos um panorama geral da importância das simulações computacionais e sua relação com a teoria e experimento. Por último apresentaremos alguns dos objetivos e um breve roteiro do trabalho detalhando cada capítulo.

1.1 Motivação

Em uma palestra proferida em um encontro anual da Sociedade Americana de Física em 1959, Richard Feynman levantou pela primeira vez a questão de que não há restrições físicas contra a possibilidade de manipular as coisas átomo a átomo [1]. No entanto, esta questão saiu definitivamente do papel somente com o advento das técnicas de microscopia décadas depois (transmissão, tunelamento, força atômica, entre outras) que possibilitaram a observação e manipulação de átomos individuais. A partir de então, especialistas de diversas áreas vem acompanhando o intenso impacto que a investigação de fenômenos e materiais em escala nanométrica tem exercido sobre a ciência e tecnologia. Criaram-se os termos nanociência e nanotecnologia, que consistem na criação de novos conhecimentos e na viabilização das aplicações destes conhecimentos respectivamente.

O principal atrativo da ciência dos materiais em escala nanométrica consiste no fato de que as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas dos nanomateriais são muito diferentes se comparadas

à escala macroscópica. A familiar Lei de Ohm, por exemplo, que nos afirma que a resistência de um condutor é proporcional ao seu comprimento, não é mais válida quando se refere a nanocondutores. A razão para isso é que essa lei foi formulada considerando a distância que um elétron percorre entre dois espalhamentos muito maior do que o tamanho atômico (condução difusa). No caso de um nanocondutor, o elétron atravessa-o balisticamente (Fig. 1.1) e a resistência torna-se independente do seu comprimento, tornando-se necessário invocar a natureza ondulatória dos elétrons para uma descrição apropriada. As escalas de energia envolvidas são tão grandes que efeitos quânticos são visíveis à temperatura ambiente. A natureza química dos metais começa a ter um papel essencial, ou seja, enquanto o ouro é um condutor melhor do que o chumbo por uma ordem de magnitude no mundo macroscópico, na condução através de um único átomo, o chumbo é melhor condutor do que o ouro por um fator três vezes maior. As propriedades mecânicas são muito incomuns: nanofios de metais respondem a tensão através do rearranjo estrutural e são uma ou duas ordens de magnitude mais resistentes à tensão em relação ao sólido volumétrico. Não somente as propriedades eletrônicas são descritas em termos de ondas dos elétrons, mas também é necessário levá-las em consideração sobre todo o condutor para entender a coesão metálica de nanofios [2].

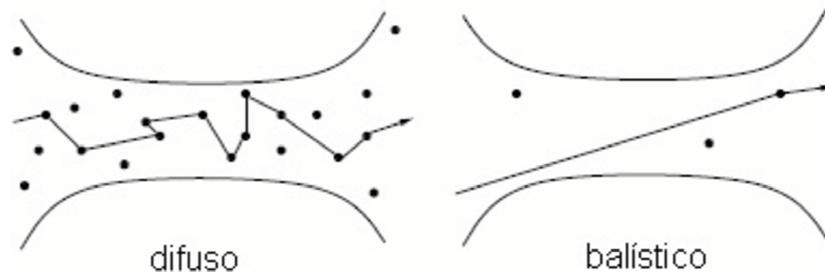


Figura 1.1: Esquema ilustrativo de condutor difuso e balístico [2].

Enfim, o entendimento das propriedades dos materiais em nanoescala, permite uma mudança radical no desenvolvimento de novos materiais. Pode-se dizer sem incorrer em exagero, que num futuro próximo, será realidade a hipótese levantada por Feynman: materiais poderão ser sintetizados e manipulados átomo a átomo, oferecendo em longo prazo uma redução da atividade industrial, tanto pela produção de bens mais duráveis quanto pela maior eficiência na utilização da energia, entre outras aplicações [3]. Dentro deste contexto, nanoestruturas metálicas são objetos de intenso interesse, sobretudo para se produzir nanocontatos (Fig. 1.2) visando à criação de novos componentes eletrônicos mais eficientes, compactos e de menor custo que os atuais de silício [4]. Portanto, o estudo do processo de ruptura dos nanofios e da configuração geométrica das pontas que se formam é imprescindível para viabilizar a futura utilização destes materiais [5, 6].



Figura 1.2: Alguns exemplos da utilização de nanocontatos e seu impacto na ciência atual [5, 6].

1.2 Produção de nanofios metálicos

Existem diversas técnicas utilizadas para produzir nanofios cujo diâmetro vai desde dezenas de nanômetros até cadeias atômicas lineares. Podemos citar algumas: contato de uma ponta de um microscópio de tunelamento (STM) em uma superfície [7], junções de quebra controladas mecanicamente (MCBJ) [8, 9], junção de dois metais [10], nanoesculturas por feixes de elétrons [11], uma ponta de um microscópio de força atômica (AFM) faz um nanorisco em uma superfície fazendo uma "fôrma" para nanofios (técnica também conhecida como nanolitografia), na qual em seguida será evaporado o material que se queira estudar [12], entre outras [13, 14].

No nosso trabalho, simulamos nanofios com diâmetros inferiores a um nanômetro, os quais em alguns trabalhos, são chamados de nanofios ultrafinos [15-19]. Entre as técnicas citadas acima, podemos observar nanofios desta magnitude somente nas duas primeiras. É interessante estudar nanofios nesta ordem de espessura do ponto de vista computacional por se tratar de sistemas com algumas dezenas de átomos (não demanda muitos recursos computacionais) e tecnológico, pois pode formar cadeias atômicas lineares e conseqüentemente nanocontatos.

No caso da ponta do microscópio de tunelamento (STM), a idéia básica é aproximar uma ponta a uma superfície, ambas do material que se queira estudar (Fig. 1.3). A interação entre a ponta e a superfície fará com que alguns átomos sejam cedidos a ponta, portanto ao afastá-la da superfície muito vagarosamente, podemos observar a evolução e forma deste nanocontato usando um microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM). Um dos trabalhos de Takayanagi et al [20], foi o primeiro a obter imagens de HRTEM ao mesmo tempo que mede condutância usando STM, mostrando a relação direta entre o arranjo estrutural do nanofio e as propriedades de transporte.

Na junção de quebra controlada mecanicamente, se fixa um fio muito fino do material que se queira estudar como mostrado na Fig. 1.4 a seguir. Este fio é então colocado sob tensão mecânica utilizando-se piezoelétricos que pressionam uma barra de sustentação flexível abaixo do fio. Através desta técnica é

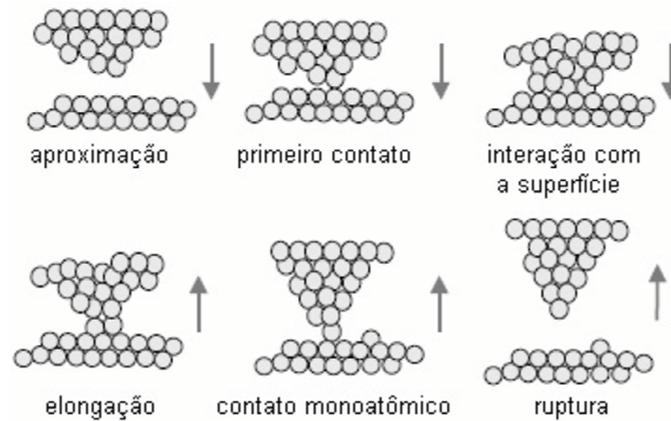


Figura 1.3: Representação da formação de nanocontato usando uma ponta de STM [2].

possível medir a quantização da condutividade [8, 9], sem no entanto observar imagens da evolução dos nanofios.

Uma maneira de observar nanofios com HRTEM é através de uma técnica utilizando um feixe de elétrons de alta intensidade também atribuída a Takayanagi [21], fazendo-se buracos em um filme fino auto-suportado do material que se queira estudar. Quando alguns desses buracos estão suficientemente próximos, formam-se pequenos filamentos entre esses (Fig. 1.5) conhecidos como nanopontes [22]. Diminuída a intensidade do feixe, este é usado para fazer as imagens. Nesta situação, com o filme fino sustentando o próprio peso, as nanopontes sentem esta tensão e começam a evoluir até a ruptura. Na próxima seção, apresentaremos alguns resultados para nanofios de cobre e ouro, utilizando as duas últimas técnicas descritas acima.

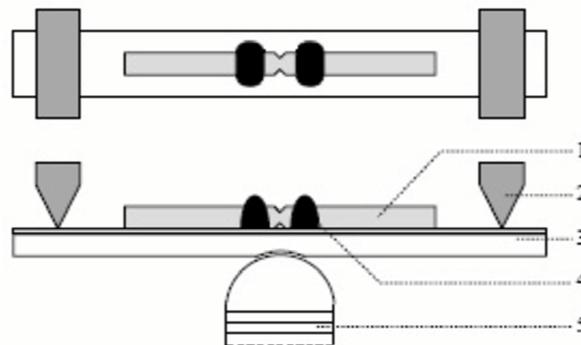


Figura 1.4: Vista de cima e de lado de uma junção de quebra controlada mecanicamente, com (1) fio entalhado, (2) dois suportes de sustentação contrária, (3) barra de sustentação, (4) epoxy para fixação e (5) piezoelétricos empilhados [2].

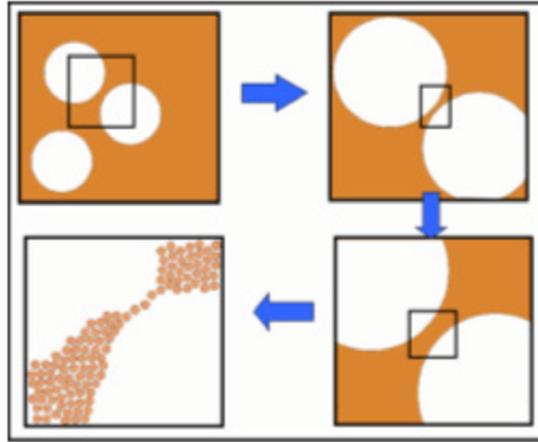


Figura 1.5: Formação de filamentos para obtenção de imagens de HRTEM [22].

1.3 Resultados experimentais de nanofios de cobre e ouro

Em experiências com nanoestruturas de ouro, por exemplo, verificaram-se comportamentos estruturais e de transporte muito interessantes. Entre as propriedades investigadas podemos citar as oscilações periódicas na magnetoresistência em anéis de ouro com respeito ao fluxo [23], quantização da condutância elétrica em nanontatos, junções de nanofios [10, 16, 24, 25] e a estreita relação entre condutância e geometria do nanofio sob tensão até próximo a situação de ruptura [8, 26-32]. Embora haja vasta literatura sobre nanofios de ouro, há somente um trabalho sobre medidas de propriedades de transporte em nanofios de cobre [9] até o momento.

Observações de microscopia eletrônica mostram que nanofios de ouro evoluem para estruturas formadas por quatro ou cinco átomos, com distâncias atômicas maiores que as do sólido volumétrico [26], como ilustrado na Fig. 1.6. Em relação a estrutura atômica durante o processo de alongação, observou-se geometrias distintas para o ouro [8] e cobre [9]. Em nanofios de ouro observaram-se estruturas bi-piramidais nas direções [100] e [111] e em forma de bastão na direção [110] (Fig. 1.7 à esquerda). No caso dos nanofios de cobre, observaram-se estruturas em forma de bastão nas direções [100] e [110] e bi-piramidais na direção [111] (Fig. 1.7 à direita).

O entendimento de experimentos em geral e, em particular, quando se analisam imagens de HRTEM, a evolução das forças sustentadas por nanofios ou a condutância podem ser interpretadas através de alguma simulação computacional. Neste sentido, simulações computacionais podem auxiliar bastante a analisar algum resultado, à medida que é possível interpretá-lo a luz de um modelo teórico descrito em forma de um algoritmo na ferramenta de simulação. Na próxima seção, discutiremos a importância das simulações computacionais.

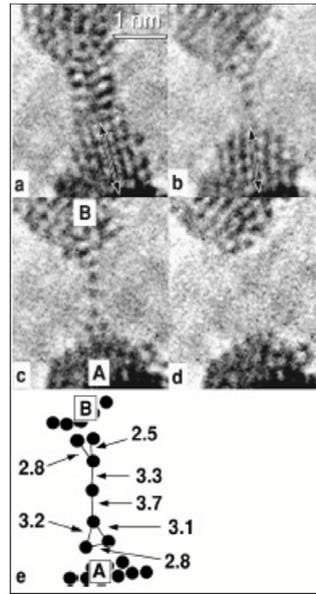


Figura 1.6: Imagens de HRTEM [26] de (a)-(c), nas quais pode ser observada a formação de um nanofio de ouro composto por uma linha de três átomos. Em (d), temos a ruptura deste nanofio. Em alguns casos as distâncias interatômicas (em Å) são bem maiores que as do sólido volumétrico (e).

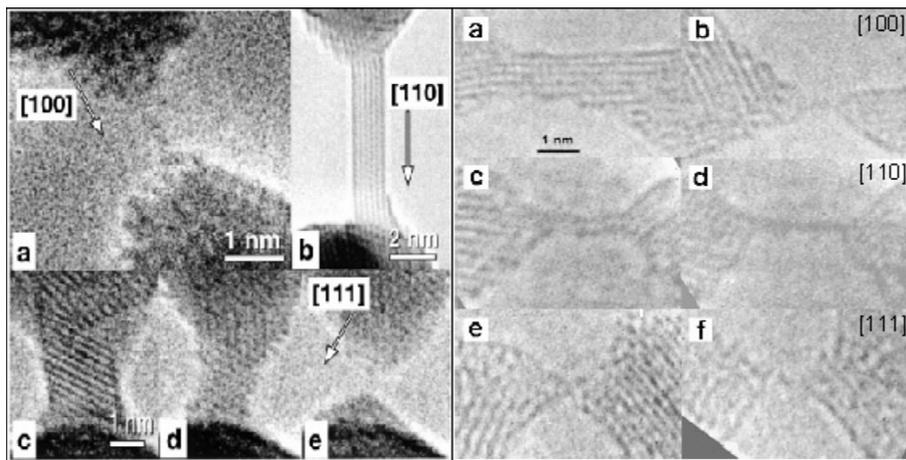


Figura 1.7: Nanofios metálicos em diferentes direções de alongação: à esquerda, ouro [8]: (a) [100], (b) [110] e (c-e) [111]; à direita, cobre [9]: (a,b) [100], (c,d) [110] e (e,f) [111].

1.4 Simulações computacionais

Simulações computacionais são feitas para otimizar o tráfego em grandes cidades, na síntese de novas proteínas, para ajudar a prever o comportamento climático, entender a dinâmica de nichos ecológicos, etc. A sua presença e utilidade são reconhecidas em diferentes áreas do conhecimento e suas aplicações são inúmeras. Dentro da física criou-se uma nova sub-área chamada física computacional que é responsável exclusivamente por modelar e testar conceitos físicos através de simulações computacionais.

Qualquer simulação pressupõe um modelo físico teórico escrito em forma de um algoritmo. Muitas vezes a viabilidade de um algoritmo enquanto ferramenta de estudo na física, abrange desde algumas aproximações sem perda de informação física do fenômeno estudado, a escolha de um método numérico eficiente até a avaliação de custo pelo benefício entre recursos computacionais e tempo disponíveis.

Enfim, cabe ressaltar que na física, se o modelo escolhido para fazer a simulação for bom o suficiente de tal forma que, o que é observado no computador é muito semelhante ao que se observa experimentalmente, esta simulação é chamada de realística. Através deste tipo de simulação é possível prever novos fenômenos simulando o que ainda não foi medido ou situações nas quais não existem técnicas disponíveis para se medir (por exemplo, sistemas sob altas pressões ou temperaturas), além de oferecer bons *insights* ao físico experimental auxiliando-o a interpretar seus próprios resultados experimentais.

1.5 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo, estudar a dinâmica da evolução de nanofios de cobre e ouro em diferentes geometrias alongadas em diferentes orientações iniciais. Dentro deste contexto, apresentamos algumas das questões que pretendemos responder ao final deste trabalho:

- A geometria dos nanofios nas diferentes direções de alongação nas simulações apresentam resultados compatíveis com relação ao que foi observado experimentalmente?
- Quais são os mecanismos para a formação de constrições que levam a quebra do fio? São muito distintos entre diferentes direções de alongação?
- Próximo à situação de ruptura o nanofio de cobre apresenta uma cadeia linear de átomos tal como o ouro, ou rompe subitamente antes?
- Como ocorre a evolução das forças necessárias para alongar o nanofio até a situação de ruptura? Há muitas diferenças nesta evolução para cada direção de alongação? E entre diferentes metais?
- Quais serão as distâncias interatômicas na situação de ruptura? Muito maiores do que no sólido volumétrico?

1.6 Organização

No capítulo seguinte, apresentamos o método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*, onde é descrita as interações entre átomos, que é a base da formulação usada no trabalho. Utilizamos uma perspectiva histórica partindo do trabalho de Bloch no qual ele introduz a idéia da função de onda do elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em uma estrutura cristalina, passando por várias simplificações introduzidas por Slater e Koster e finalmente, abordaremos o método *Tight-Binding*

baseado na formulação do Funcional da Densidade através dos trabalhos de Papaconstantopoulos para descrever estados eletrônicos em sólidos.

No terceiro capítulo, discutimos a base teórica de como foi feita a evolução dinâmica dos nanofios até a situação de ruptura, ou seja, apresentamos a dinâmica molecular e todas as técnicas computacionais que viabilizam a sua utilização para sistemas com muitos átomos. O método *Tight-Binding* quando aliado a dinâmica molecular constitui-se numa maneira bastante interessante de estudar a evolução dinâmica de sistemas nanoscópicos. Portanto, em seguida apresentamos o procedimento que une a dinâmica do sistema ao cálculo Tight-Binding fazendo uma breve apresentação do programa utilizado (TBMD - *Tight Binding Molecular Dynamics*).

No quarto capítulo, apresentamos os resultados gerais: toda a evolução dinâmica dos nanofios de cobre e ouro em diferentes orientações cristalográficas e geometrias, todos os detalhes técnicos da simulação (número de átomos, de passos, temperatura inicial, parâmetro de fricção, entre outros), o cálculo de todas as forças e um estudo comparativo entre os nanofios de cobre e ouro. Os resultados obtidos via simulações são discutidos e comparados com evidências experimentais e também com resultados teóricos anteriores.

Finalmente, temos a conclusão do trabalho e apresentamos as perspectivas de trabalho para o futuro no último capítulo. No apêndice A apresentamos um exemplo de cálculo de um parâmetro Slater-Koster, no apêndice B mostramos a demonstração do teorema de Hellman-Feynman e por último, no apêndice C, apresentamos as tabelas dos parâmetros Slater e Koster usados nas simulações para ouro e cobre que foram calculados a partir de resultados de primeiros-princípios por Papaconstantopoulos.

Capítulo 2

Método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*

"There is an oral tradition that, shortly after Schrodinger's equation for the electronic wave function Ψ had been put forward and spectacularly validated for small systems like He and H_2 , P. M. Dirac declared that chemistry had come to end - its content was entirely contained in that powerful equation. Too bad, he is said to have added, that in almost all cases, this equation was far too complex to allow solution". *Walter Kohn*

Neste capítulo apresentaremos o método das Ligações Fortes ou *Tight-Binding*, desde o trabalho de Bloch no qual ele introduz a idéia da função de onda do elétron como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em uma estrutura cristalina, passando por várias simplificações introduzidas por Slater e Koster e finalmente, abordaremos o método *Tight-Binding* baseado na formulação do Funcional Densidade através dos trabalhos de Papaconstantopoulos para descrever estados eletrônicos em sólidos.

2.1 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

A descrição da estrutura eletrônica de um sólido é um problema que nos remete ao início da física do estado sólido quântica. Teve como marco inicial o trabalho de Bloch [33], no qual ele constata que numa rede cristalina os átomos estão muito separados dos seus vizinhos, ou seja a interação entre estes átomos é muito pequena, tornando-se razoável supor que as funções de onda e os níveis de energia de toda estrutura cristalina estejam inteiramente relacionadas com os átomos isolados. Portanto, Bloch supõe que a função de onda de um elétron dentro da célula unitária pode ser escrita como uma combinação linear de funções atômicas centradas sobre as posições atômicas da seguinte forma:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.1)$$

Nesta equação, \vec{R} é a posição do átomo, φ_j é a função de onda atômica no estado j , o número de funções de onda na célula unitária é n , o número de células unitárias é N e o termo $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ é o fator de fase. O somatório é realizado sobre os vetores da rede de todo o cristal e considera-se um átomo por célula unitária. Caso considerássemos mais de um átomo por célula unitária, $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R})$ deveria ser trocado por $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau})$. Neste caso, o orbital estaria localizado em $\vec{R} - \vec{\tau}$ dentro da célula unitária dada por \vec{R} . Os orbitais φ_j são funções atômicas que possuem uma dependência angular do tipo: $\varphi_j(\vec{r}) Y_l^m(\theta, \varphi)$ onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

A função de Bloch $\Psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ para a i -ésima banda com um vetor de onda \vec{k} , que compõe a estrutura eletrônica do sólido, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

tal que o somatório é realizado sobre n funções atômicas nos estados j' .

Os coeficientes $C_{ij'}(\vec{k})$ e os autovalores $E_i(\vec{k})$ podem ser determinados utilizando o método variacional [34], através da seguinte expressão:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\int \Psi_i^* H \Psi_i dr}{\int \Psi_i^* \Psi_i dr} \quad (2.3)$$

Onde H é o Hamiltoniano do sólido que será discutido em detalhes mais adiante. Substituindo a equação (2.2) na equação (2.3) e trocando j' por j em $\Psi_i^*(\vec{k}, \vec{r})$, temos:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij}^* C_{ij'}} \quad (2.4)$$

Os termos $H_{jj'}(\vec{k})$ e $S_{jj'}(\vec{k})$ são chamados de matrizes integrais de transferência e sobreposição respectivamente e são definidos por:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad e \quad S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (j, j' = 1, \dots, n) \quad (2.5)$$

Quando se fixam os valores das matrizes $H_{jj'}(\vec{k})$ e $S_{jj'}(\vec{k})$ ($n \times n$) para um dado \vec{k} na equação acima, o valor do coeficiente C_{ij}^* é otimizado de forma a minimizar $E_i(\vec{k})$. Sabendo que o coeficiente C_{ij}^* é determinado para cada \vec{k} , tomando a derivada parcial de $E_i(\vec{k})$ em relação a C_{ij}^* enquanto fixa-se os demais coeficientes obtém-se a condição de mínimo local dada por:

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}}{\left(\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}\right)^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = 0 \quad (2.6)$$

Substituindo a equação (2.4) no segundo termo da equação acima e multiplicando os dois lados por $\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij}^*C_{ij'}$, obtemos $\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k})C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k})C_{ij'}$. Definindo um vetor-coluna C_i podemos reescrevê-la na forma matricial como $[H - E_i(\vec{k})S]C_i = 0$. Sabendo que $C_i \neq 0$ somente se não existir inversa de $H - E_i(\vec{k})S$ impomos que: $\text{Det}[H - E_i(\vec{k})S] = 0$. Portanto, obtemos a equação secular que utilizamos para obter os n autovalores da relação de dispersão de energia (ou bandas de energia) $E_i(\vec{k})$ para qualquer ponto \vec{k} da rede.

A resolução da equação secular acima é considerada um método não autoconsistente, ou seja, não se realizam sucessivas interações até obter a exatidão desejada para obter a relação de dispersão de energia. Além disso, é usada uma combinação linear de orbitais atômicos para descrever a função de onda. Ao escolher uma autofunção que descreva bem o problema é possível, a princípio, calcular as bandas de energia sem utilizar nenhum tipo de aproximação para qualquer ponto \vec{k} da rede. No entanto, à luz da época de Bloch, para simplificar a resolução da equação secular, restringia-se o cálculo a pontos \vec{k} da rede de alta simetria. Desta forma, a matriz $n \times n$ acima poderia ser subdividida em matrizes menores diagonalizando-a em blocos.

Os autovalores $E_i(\vec{k})$ obtidos após a resolução da equação secular, são funções periódicas na rede recíproca, que podem ser descritos dentro da primeira zona de Brillouin.

Na próxima seção, veremos que podemos aplicar algumas aproximações para um sistema real e tratá-lo como um método semi-empírico (LCAO simplificado), considerando as matrizes de transferência e sobreposição como parâmetros selecionados para reproduzir a estrutura eletrônica do sólido. Estes parâmetros podem ser obtidos através de um ajuste feito a partir de medidas experimentais (tais como, constantes elásticas ou espectro de fônons) ou através de métodos de primeiros-princípios.

Reescrevendo as equações em 2.5 utilizando a forma de $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ dada em 2.1 temos que os elementos das matrizes de transferência e sobreposição são dados por:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') d^3r \quad (2.7)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') d^3r \quad (2.8)$$

Considerando $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$ e sabendo que o hamiltoniano é invariante por translação: $\hat{H}(\vec{r} - \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})$,

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} h_{jj'}(\vec{R}'') \quad (2.9)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} s_{jj'}(\vec{R}'') \quad (2.10)$$

Neste caso, podemos observar que as funções $\varphi_j^*(\vec{r})$ e $\varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'')$ não são ortonormais, portanto temos que $s_{jj'}(\vec{R}'') \neq 1$. O hamiltoniano \hat{H} pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.11)$$

onde \hat{T} representa o operador de energia cinética e $V(\vec{r} - \vec{R})$ representa o potencial centrado no átomo em \vec{R} . Reescrevendo 2.11,

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\vec{r}) + V(\vec{r} - \vec{R}'') + \sum_{\vec{R} \neq 0, \vec{R}''} V(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.12)$$

Supondo que a função de onda atômica $\varphi_j(\vec{r})$ é uma autofunção de $H = T + V(\vec{r})$ tal que $[T + V(\vec{r})]\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j^0 \varphi_j(\vec{r})$, temos:

$$h_{jj'}(\vec{R}'') = \epsilon_j^0 s_{jj'}(\vec{R}'') + \int \varphi_j^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}'') \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}''}^N \int \varphi_j^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.13)$$

Como podemos observar, as integrais acima envolvem até três centros o que constitui uma dificuldade prática do ponto de vista computacional a menos que se recorra a algum tipo de aproximação. Podemos classificar as integrais em função do número de centros da seguinte forma:

- Um centro: quando os locais do potencial e funções de onda estão no mesmo sítio, correspondendo aos elementos diagonais do hamiltoniano (on-site).
- Dois centros: o local do potencial é o mesmo de uma função de onda, enquanto a outra função de onda está em outro sítio.
- Três centros: locais diferentes para o potencial e as funções de onda.

Como exemplo, vamos tratar o caso mais simples: considere somente um átomo por célula unitária e um orbital por sítio [35]. Usando $[H - E_j(\vec{k})S]C_j = 0$, podemos reescrevê-la como $E_j(\vec{k}) = \frac{H_{jj}(\vec{k})}{S_{jj}(\vec{k})}$ e através de 2.13 segue que:

$$E_j(\vec{k}) = \epsilon_j^0 + \frac{\alpha + \sum_{\vec{R} \neq 0} \beta(\vec{R}'') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''}}{1 + \sum_{\vec{R}} \gamma(\vec{R}'') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''}} \quad (2.14)$$

Onde temos:

$$\alpha = \int |\varphi_j(\vec{r})|^2 \left[\sum_{\vec{R} \neq 0} V(\vec{r} - \vec{R}) \right] d^3r \quad (2.15)$$

é o fator que contém todos os efeitos dos potenciais distantes sobre a célula central, isto é, contém todos os efeitos dos campos cristalinos ou ainda, representa a energia requerida para colocar um elétron em um orbital específico (*on-site*);

$$\beta(\vec{R}'') = \int \varphi_j^*(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R} \neq 0} V(\vec{r} - \vec{R}) \right] \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.16)$$

é a quantidade relacionada a sobreposição entre sítios via o potencial e conseqüentemente é o termo que define a largura das bandas (*hopping*) e finalmente,

$$\gamma(\vec{R}'') = \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.17)$$

é o termo de sobreposição (*overlap*) ou mistura entre orbitais atômicos centrados em diferentes sítios.

2.2 LCAO simplificado

Diante dessas dificuldades inerentes à resolução da equação secular representando as autofunções como uma combinação linear de orbitais atômicos, Slater e Koster em 1954 [36] propuseram algumas modificações de tal forma que este método pudesse ser usado como um esquema de interpolação para determinação das bandas de energia em toda zona de Brillouin, utilizando resultados de cálculos de primeiros princípios.

Eles sugeriram que as integrais *on-site*, de *hopping* e *overlap* pudessem ser calculadas por outros métodos, em princípio mais precisos, mas que necessitem tempo computacional maior e restritos a pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Estes resultados transformaram-se em parâmetros a serem utilizados no cálculo das energias. Além disso, outra simplificação introduzida por Slater e Koster foi desprezar as integrais de três centros considerando a energia potencial como a soma de potenciais esféricos sobre os vários átomos. Desta maneira, só se considera os potenciais esféricos sobre os dois átomos nos quais os orbitais atômicos estão localizados. Embora estes termos não sejam negligenciáveis, esta aproximação é bastante útil pois simplifica bastante os cálculos.

Por último, sabendo que os orbitais atômicos localizados em vários átomos da célula unitária não são ortogonais entre si, eles escreveram novos orbitais atômicos como uma combinação linear dos orbitais atômicos originais que são ortogonais entre si baseado no trabalho de Lowdin [37]. Esta modificação faz com que sejam considerados menos parâmetros, pois os termos de sobreposição de orbitais atômicos ficam iguais a um, ou seja, $S_{jj'}(\vec{k}) = 1$.

Levando em conta todas estas simplificações podemos reescrever a energia da seguinte forma,

$$E_{jj'}(\vec{k}) = H_{jj'} = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}'') \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r \quad (2.18)$$

Os termos $E_{jj'}$ escritos nesta forma simplificada foram calculados considerando os orbitais *s*, *p* e *d* somente. Como foi dito anteriormente, os orbitais tem uma dependência direta com o momento angular,

portanto Slater e Koster utilizaram em j e j' a letra s para denotar um orbital deste tipo, x , y e z para os três orbitais p_x , p_y e p_z de p e xy , yz , zx , $x^2 - y^2$ e $3z^2 - r^2$ para os cinco tipos do orbital d . Na descrição da parametrização das integrais de dois centros além de utilizarem s , p e d para designar o grupo de orbitais, eles ainda acrescentaram um terceiro termo que especifica a componente angular relativo a \vec{R}'' , são eles: σ ($m_l = 0$), π ($m_l = \pm 1$) e δ ($m_l = \pm 2$).

Neste trabalho, Slater e Koster obtiveram 29 termos para a energia combinando todos os nove tipos de orbitais s , p e d com 10 combinações diferentes de integrais de dois centros para átomos idênticos: $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, $V_{sd\sigma}$, $V_{pd\sigma}$, $V_{pd\pi}$, $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ e $V_{dd\delta}$. No caso de átomos diferentes, teremos quatro integrais extras para interações entre orbitais diferentes. Ainda neste trabalho, eles também calcularam as energias de um átomo em relação ao primeiro vizinho para estruturas cúbicas simples, cúbicas de corpo centrado (bcc) e cúbicas de face centrada (fcc). Enfim, para exemplificar os cálculos feitos por Slater e Koster, no apêndice A calculamos a energia dada pela interação entre dois orbitais p_x , correspondendo a $E_{xx'}$ na notação do trabalho original deles.

Nos anos 80, Papaconstantopoulos elaborou um handbook [38] com toda a parametrização de 53 elementos diferentes, incluindo metais, semicondutores e isolantes. Estes parâmetros foram obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios autoconsistentes e de estrutura de banda relativísticos (exceto para Si, Ge e Sn) usando o método da onda plana aumentada (APW). Dependendo do tipo de estrutura, ele divide os parâmetros em quatro representações: três centros com base de orbitais não-ortogonais, três centros com base ortogonal, dois centros com base não-ortogonal e ortogonal. Além disso, ele calcula as energias para os dois primeiros átomos vizinhos.

Alguns anos mais tarde, usando a teoria do Funcional da Densidade Papaconstantopoulos melhora os ajustes *Tight-Binding* em uma nova formulação de energia total e calcula a parametrização para a maioria dos elementos da tabela periódica. Nas próximas seções falaremos mais sobre esse trabalho e algumas aplicações.

2.3 Novo *Tight-Binding* de Energia Total (NRL TBTE)

Existem muitas formulações *Tight-Binding* [39], porém nos últimos anos com o advento dos cálculos de energia total e a preocupação com a transferabilidade destes parâmetros para diferentes estruturas, Papaconstantopoulos et al. [39-42] desenvolveram uma versão deste método na qual estes parâmetros tem forma analítica e são escolhidos para reproduzir uma grande variedade de estruturas. Esta nova formulação é conhecida por NRL TBTE, pois foi desenvolvida no Naval Research Laboratory nos Estados Unidos e é uma formulação *Tight-Binding* de energia total.

Esta nova formulação é baseada na teoria do Funcional da Densidade (DFT) [43-45] que é conhecida como uma das teorias quânticas mais bem sucedidas e populares atualmente. Devido sua enorme importância, o seu criador Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química de 1998 [45]. Entre

suas aplicações, podemos citar o cálculo de propriedades moleculares na química e o cálculo de estados eletrônicos em sólidos na física. Neste trabalho, estamos particularmente interessados nesta segunda aplicação.

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos da seguinte forma:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] \quad (2.19)$$

onde $n(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, $T_0[n(\vec{r})]$ é a energia cinética de um conjunto de elétrons não-interagentes, $E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})]$ é a energia eletrostática entre núcleos e elétrons (incluindo auto-interações eletrônicas) e $E_{tc}[n(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação que se conhecida em sua forma completa permite a solução exata para o problema do sólido. A forma exata de $E_{tc}[n(\vec{r})]$ inclui a energia de troca Hartree-Fock, correções de muitos corpos, um termo de cancelamento para auto-interações da energia eletrostática dos elétrons em $E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})]$ e o restante da energia cinética não incluída em $T_0[n(\vec{r})]$. Porém como não é possível sabermos a forma exata da energia de troca-correlação, recorre-se a aproximações de densidade local (LDA) ou de gradiente generalizado (GGA) [46] que são usualmente adequadas para a descrição das energias totais.

A densidade $n(\vec{r})$ elétrons não-interagentes pode ser escrita como uma soma sobre os estados ocupados,

$$n(\vec{r}) = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.20)$$

onde ε_F é a energia de Fermi, definida através do número de elétrons do sistema por:

$$\sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) = N_e \quad (2.21)$$

No caso de metais, onde a densidade eletrônica de estados é finita no nível de Fermi, podemos escrever $f(\varepsilon_F - \varepsilon_i)$ como a função de Fermi dada por $f(z) = 1/[1 + \exp(\beta z)]$ e $\beta = 1/kT$ onde k é a constante de Boltzmann.

As funções de onda ortonormais $\psi_i(\vec{r})$ satisfazem a equação de Schrödinger,

$$-\nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

onde v_{ef} é conhecido como potencial de Kohn-Sham [44], definido como o potencial que minimiza a equação 2.19 para um \vec{R}_i fixo, sujeito ao vínculo $N_e = \int d^3r n(\vec{r})$. Sabendo que a energia cinética de um elétron não-interagente é representado pelo primeiro termo da equação 2.22, a energia cinética não-interagente total é dada por:

$$T_0[n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) \varepsilon_i - \int d^3r n(\vec{r}) v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \quad (2.23)$$

Portanto, a energia total de um cristal é dada por uma soma sobre as energias de banda somada a um termo que depende somente da densidade de carga, ou seja:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i)\varepsilon_i + F[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = E_{banda} + E_{residual} \quad (2.24)$$

onde

$$E_{residual} = F[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = E_{elet}[\vec{R}_i, n(\vec{r})] + E_{tc}[n(\vec{r})] - \int d^3r n(\vec{r})v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \quad (2.25)$$

que é uma energia residual, isto é, uma energia que não está incluída na soma sobre todos os autoestados ocupados.

Esta formulação permite uma mudança arbitrária no potencial. Note que se acrescentarmos um termo V_0 ao potencial de tal forma que $v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \rightarrow v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] + V_0$ enquanto as funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ e densidade $n(\vec{r})$ não são alteradas, temos que $E_{banda} \rightarrow E_{banda} + N_e V_0$ e $\int d^3r n(\vec{r})v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] \rightarrow \int d^3r n(\vec{r})v_{ef}[n(\vec{r}), \vec{r}] + N_e V_0$ fica claro que ambos se cancelarão no cálculo da energia total.

Ao escolhermos $V_0 = E_{residual}/N_e$, obtemos imediatamente que a energia total pode ser escrita como:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon'_F - \varepsilon'_i)\varepsilon'_i \quad (2.26)$$

onde $\varepsilon'_i = \varepsilon_i + V_0$ e $\varepsilon'_F = \varepsilon_F + V_0$ são respectivamente os autovalores e a energia de Fermi modificados. Portanto, nesta formulação toda parametrização é feita para calcular a energia de banda que conseqüentemente nos permite calcular a energia total.

O efeito da mudança nos autovalores pode ser compensado pela mudança dos parâmetros on-site. Estes parâmetros são sensíveis ao ambiente local em torno dos átomos. Podemos descrever este ambiente local introduzindo uma densidade associada a cada átomo dada por:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} q_{j'} \exp[-\lambda_{j'i}^2 R_{ij}] F_C(R_{ij}) \quad (2.27)$$

onde i' e j' denota o tipo de átomo nos sítios i e j , λ é um parâmetro que depende do tipo dos átomos, $q_{j'}$ é a carga efetiva para átomos do tipo j' e R_{ij} é a distância entre os átomos em i e j . Para sistemas monoatômicos, $q_{j'} = 1$. Finalmente, $F_C(R_{ij})$ é uma função suave de corte usada para limitar o intervalo de extensão dos parâmetros, dada por:

$$F_C(R) = \frac{1}{1 + \exp[(R - R_0)/l]} \quad (2.28)$$

Para ouro e cobre, por exemplo, $R_0 = 12,5a_0$ e $l = 0,25a_0$ onde a_0 é o raio de Bohr. Temos então que os termos *on-site* para o átomo i têm a seguinte forma:

$$h_{i\alpha} = a_{i'\alpha} + b_{i'\alpha}\rho_i^{2/3} + c_{i'\alpha}\rho_i^{4/3} + d_{i'\alpha}\rho_i^2 \quad (2.29)$$

onde $\alpha = s, p, t_{2g}$ (xy, yz e xz) ou e_g ($x^2 - y^2$ e $x^2 + y^2 - 2z^2$). Já o hamiltoniano e os parâmetros de *overlap* tem a mesma forma funcional dada por:

$$P_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R + g_\gamma R^2) \exp[-h_\gamma^2] F_C(R) \quad (2.30)$$

onde γ indica o tipo de interação (por exemplo, $ss\sigma, pd\pi$, etc), R é distância interatômica e F_C é a função de corte descrita acima.

Para o caso monoatômico, restrito aos orbitais s, p, t_{2g} e e_g existem quatro parâmetros on-site (2.29) com dezessete parâmetros requeridos para descrevê-los. De forma similar, há dez parâmetros de *hopping* e dez de *overlap* (2.30) sendo que cada um requer mais quatro parâmetros. Ao todo, no esquema Slater-Koster é necessário determinar 97 parâmetros no caso monoatômico. Já para compostos binários, existem dez parâmetros de *hopping* e dez de *overlap* para cada tipo de átomo, quatorze parâmetros de *hopping* e *overlap* para descrever as interações interatômicas, totalizando 306 parâmetros. Estes parâmetros são determinados de tal forma que os autovalores reproduzam a estrutura eletrônica da banda produzida por um conjunto de cálculos de primeiros-princípios usando o funcional da densidade. Quando o ajuste está completo ele reproduz as energias totais e as bandas de energias com erro *rms* de aproximadamente 0,5 mRy e 5,0 mRy respectivamente no caso monoatômico. Já para compostos binários esses erros são de 1 mRy e entre 20 e 50 mRy.

2.4 *Tight-Binding* Estático e Dinâmico

Até o momento, discutimos o cálculo da estrutura eletrônica sem, no entanto, mencionar a dinâmica do sistema, ou seja, fazemos uma aproximação *Tight-Binding* estática [47]. Através deste tipo de estudo, é possível obter as diferenças de energia entre estruturas distintas, constantes elásticas, espectro de fônons, formação de energia de vacâncias e energias de superfícies [41, 42] para estudar transições de fase [48], sistemas magnéticos [49], entre outras grandezas abrangendo vários tipos de materiais.

A partir do momento que acrescentamos a dinâmica ao sistema através de técnicas de dinâmica molecular (por exemplo), podemos ampliar este estudo também às propriedades mecânicas dos materiais, tais como: evolução estrutural sob tensão, forças sustentadas em diferentes tipos de geometria [50, 51], sistemas sob pressão [52] ou ainda, analisar a dependência com a constante de rede, calcular o deslocamento médio quadrático ou o coeficiente de expansão térmica [53], etc. No próximo capítulo, trataremos sobre como implementar dinâmica molecular em um esquema *Tight-Binding*.

Capítulo 3

Dinâmica Molecular *Tight-Binding*

"The alteration of motion is ever proportional to the motive force impressed; and is made in the direction of the right line in which that force is impressed". *Isaac Newton*

Este capítulo inicia-se abordando as principais idéias da dinâmica molecular, seus domínios de validade e limitações, seus diferentes tipos, o algoritmo de integração do tempo e algumas técnicas computacionais que viabilizam a sua utilização para sistemas com muitos átomos. Em seguida, unimos a dinâmica do sistema (dinâmica molecular) ao cálculo das interações (método *Tight-Binding*) a fim de que se possa entender todo o processo de simulação. Apresentaremos alguns exemplos de simulações, os dados de entrada, os diferentes tipos de simulações que podem ser feitas e alguns detalhes técnicos sobre o programa utilizado (TBMD - *Tight-Binding Molecular Dynamics*).

3.1 Dinâmica molecular clássica

É uma técnica de simulação computacional na qual a evolução temporal de partículas (átomos ou moléculas) interagentes é feita pela integração das equações de movimento, ou seja, dada uma configuração inicial de posições e velocidades, a evolução temporal é "por princípio" (desprezando erros de aproximação de cálculo na trajetória) completamente determinada. Considerando um sistema de N partículas, volume V e energia E constantes (*ensemble* microcanônico), as equações do movimento obedecem as leis de Newton:

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i \quad (3.1)$$

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\nabla_i \sum_{j=1}^N U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (3.2)$$

onde m_i é a massa da i -ésima partícula e U é um potencial de interação.

A dinâmica molecular também pode ser feita em outros *ensembles* e com dinâmica amortecida onde o sistema perde energia devido a um fator de fricção iônica (*annealing*). Portanto, outra definição atribuída à dinâmica molecular recorre à mecânica estatística, onde as quantidades físicas são representadas por médias distribuídas de acordo com um *ensemble*. Neste sentido, pode-se dizer que dinâmica molecular é um método de mecânica estatística, pois a medida de uma grandeza física é simplesmente obtida como uma média aritmética dos valores instantâneos assumidos em vários instantes durante a simulação [54]. Portanto, seja $A(t)$ uma grandeza estatística qualquer, ela pode ser obtida através da equação abaixo:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) \quad (3.3)$$

onde t é tempo de cada passo da simulação e N_T é o número de passos que constituem o tempo total da simulação. A equação acima estabelece que o tempo total da simulação deverá ser muito maior que o tempo de relaxação da grandeza estatística em questão. Cada grandeza tem um tempo de relaxação específico e próximo a transições de fase o sistema tende a relaxar mais lentamente. É essencial considerar isso no tempo total da simulação para que se obtenha corretamente a grandeza estatística.

Entretanto, a seguinte questão pode ser levantada: como podemos usar as leis de Newton para descrever o movimento dos átomos se um sistema em escala atômica obedece às leis da mecânica quântica, no qual a equação de Schrödinger determina a sua dinâmica? Considerando o comprimento de onda térmico de De Broglie,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{Mk_B T}} \quad (3.4)$$

onde M é a massa atômica e T a temperatura, a aproximação clássica é válida somente se $\Lambda \ll a$, onde a é a média da distância de separação entre dois átomos. A partir da equação acima podemos constatar que para sistemas muito leves tais como H_2 , He e Ne ou para baixas temperaturas (onde ocorre vários fenômenos quânticos) a validade da aproximação clássica é questionável.

3.2 Algoritmo de integração do tempo

Considerando as equações 3.1 e 3.3, podemos observar que é necessário algum método de integração numérica para se obter a posição das partículas em relação ao tempo da simulação. O algoritmo de Verlet é um dos algoritmos mais utilizados para este propósito.

Este algoritmo é baseado no método das diferenças finitas que consiste em discretizar o tempo de tal forma que o intervalo Δt considerado seja muito menor do que o tempo total da simulação. Ou seja, sabendo as posições iniciais das partículas em um tempo t , pode-se obter a posição seguinte $t + \Delta t$ e assim fazendo sucessivas iterações, pode-se obter a trajetória da partícula durante toda simulação.

Considerando um intervalo Δt discreto a idéia do algoritmo de Verlet [55] consiste em expandir a posição da partícula em dois instantes distintos $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ em uma série de Taylor:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) + \dots \quad (3.5)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) + \dots \quad (3.6)$$

Somando e subtraindo 3.5 e 3.6 e desprezando os termos de ordem superior a $(\Delta t)^3$, obtemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = -\vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (3.7)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.8)$$

onde as derivadas primeira e segunda da posição em relação ao tempo são respectivamente a velocidade $\vec{v}_i(t)$ e a aceleração $\vec{a}_i(t)$.

Portanto, obtemos em 3.7, a expressão que permite através de sucessivas iterações calcular a posição da partícula em qualquer tempo (dado uma posição inicial) durante toda sua trajetória, ou seja, tendo a posição inicial $\vec{r}_i(t_0)$ pode-se obter a nova posição da partícula e através de 3.8 podemos calcular sua velocidade.

Este algoritmo é de fácil implementação e reversível no tempo, isto é, suas posições são definidas simetricamente ($\vec{r}_i(t - \Delta t)$ e $\vec{r}_i(t + \Delta t)$). No entanto podemos constatar que existem erros devido ao truncamento da série da ordem de Δt^4 para a posição e Δt^2 para a velocidade. Este tipo de erro é intrínseco ao próprio algoritmo. Outro tipo de erro está associado ao número finito de dígitos usado na aritmética computacional, são os erros de arredondamento. Ambos os erros são reduzidos diminuindo Δt . É importante salientar que estas fontes de erros se tornam críticas na medida que se propagam pela simulação, ou seja, após várias iterações. Portanto, Δt deve ser escolhido de acordo com a precisão que se deseja obter.

Uma forma equivalente ao algoritmo de Verlet que diminui os erros de arredondamento, chama-se esquema de Velocidade-Verlet [55]. Neste esquema, além da posição, deve-se informar a velocidade inicial de cada partícula. Outra vantagem adicional desta implementação, é que sabendo as velocidades iniciais de todas as partículas, pode-se determinar a temperatura inicial do sistema e conseqüentemente sua energia cinética utilizando o teorema da equi-partição de energia. Ou ao contrário, dada uma temperatura pode-se determinar aleatoriamente segundo alguma distribuição (Maxwell-Boltzman, por exemplo) os valores das velocidades vinculadas à temperatura do sistema. Este esquema é facilmente dedutível das equações acima e pode ser sintetizado em quatro equações:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)\Delta t^2}{2} \quad (3.9)$$

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t)\Delta t}{2} \quad (3.10)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{F_i(\vec{r}_i(t + \Delta t))}{m_i} \quad (3.11)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t)\Delta t}{2} \quad (3.12)$$

onde F_i é dado pela equação 3.2. Supondo que o sistema está no espaço tridimensional, nesta configuração são necessários três coordenadas para cada posição, velocidade e aceleração, totalizando nove variáveis por partícula em cada passo da simulação.

No caso de um sistema com dinâmica amortecida (ou *annealing*), podemos utilizar um recurso conhecido como o rescalamento das velocidades. Este método consiste em multiplicar ao final de cada passo de tempo discreto da simulação, um parâmetro γ de fricção iônica (dissipativo) pela velocidade de cada átomo. Fazendo isso, podemos diminuir ou aumentar a energia cinética do sistema e conseqüentemente a temperatura, em uma taxa controlada. Neste caso, a energia total do sistema não se conserva.

3.3 Condições periódicas de contorno e critério da imagem mínima

Suponhamos que se queira simular um sólido volumétrico ou uma vacância em um sólido. Nestes casos, que correspondem a uma porção macroscópica de matéria, temos que a ordem de grandeza do número de átomos envolvidos é da ordem do número de Avogadro ($\sim 10^{23}$). Simular este número de átomos é algo impraticável, portanto duas técnicas que viabilizam este tipo de estudo são as condições periódicas de contorno e o critério da imagem mínima.

Nas condições periódicas de contorno, consideram-se as partículas em uma caixa (em três dimensões) e copia-se uma imagem desta caixa em todas as direções, enchendo completamente o espaço. De forma análoga às condições de Born-Von Karman para a função de onda em um cubo, podemos definir que $r_{x,y,z} = r_{x,y,z} + l_{x,y,z}$, onde $l_{x,y,z}$ são os lados da caixa considerada nas direções x, y e z. Ou seja, quando alguma partícula sai por alguma face, outra partícula entra pela face oposta, mantendo o número de partículas dentro de cada célula constante.

Utilizando esta técnica, pode-se definir a geometria do que se queira simular. Por exemplo, impondo condições de contorno nas três direções cartesianas, podemos simular um sólido através de um número pequeno de átomos na célula primária, evitando efeitos de superfície indesejáveis (quando a razão entre o número de átomos das superfícies e o número total de átomos poderá ser muito maior do que a realidade). Por outro lado, para estudar efeitos de superfícies ou um nanotubo, basta impor as condições periódicas de contorno em duas direções (definindo um plano) e em uma direção (definindo uma reta) respectivamente.

Considerando as interações entre partículas desprezíveis a partir de uma certa distância, podemos convencionar um raio de corte (R_C) de tal forma que quando a distância entre duas partículas for maior que R_C não se considere a interação. Esta técnica chama-se critério da imagem mínima.

Concluindo, todas as grandezas estatísticas só serão calculadas dentro da célula primária com poucos átomos utilizando a condição periódica de contorno. O critério da imagem mínima é usado para diminuir

o cálculo de interações entre partículas. É evidente que ambos os métodos minimizam enormemente os recursos computacionais.

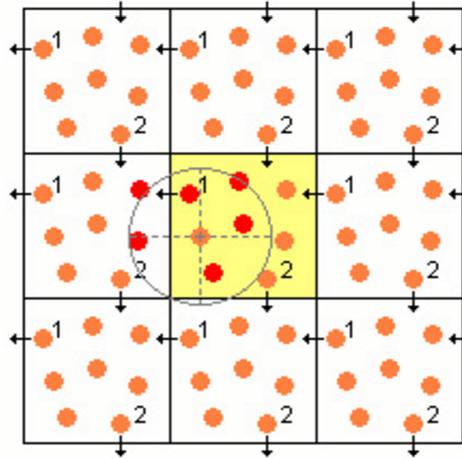


Figura 3.1: Condições periódicas de contorno definindo uma superfície (em duas dimensões): a célula primária no centro (em amarelo) é repetida por todo o espaço. Para manter a densidade da célula constante, quando uma partícula sai da célula imediatamente outra partícula entra na célula no lado oposto. Critério da imagem mínima: Apenas as partículas que estão dentro do círculo (em vermelho) interagem com a partícula no centro do círculo (em laranja) e independe se as partículas interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte R_C .

3.4 Dinâmica molecular *Tight-Binding*

Um aspecto importante da dinâmica molecular é o potencial utilizado. Através do potencial, derivam-se as forças que constituirão as equações do movimento (vide equação 3.2). Portanto, a escolha do potencial está intimamente ligada ao tipo de problema a ser estudado. Quanto mais próximo o potencial escolhido reproduzir o comportamento do material, mais realista será a simulação.

Modelar potenciais para diferentes problemas constitui uma área muito importante da física computacional. Por exemplo, podemos citar o potencial de Lennard-Jones que descreve muito bem o comportamento de gases nobres como Ar [56], potenciais de muitos corpos tais como Stillinger-Weber [57] ou Tersoff [58] para semicondutores ou o potencial de Cleri-Rosato [59] para ligas metálicas. Todos os parâmetros que descrevem estes potenciais são parâmetros empíricos ou obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios.

No entanto, há outras formas de se fazer dinâmica molecular sem utilizar qualquer tipo de forma analítica para o potencial, ou seja, as forças para cada átomo (no esquema de Velocidade-Verlet) são obtidas a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Estes métodos são conhecidos como dinâmica molecular *ab-initio* (primeiros-princípios) e são muito mais precisos do que dinâmica clássica utilizando potenciais

empíricos, entretanto paga-se um preço alto pois o custo computacional é muito maior. Por exemplo, utilizando potenciais empíricos é possível fazer simulações com milhões de partículas em um tempo total de simulação na ordem de nanosegundos (10^{-9} s), já por métodos de dinâmica molecular *ab-initio* o número de partículas é em torno de algumas centenas e o tempo total de simulação é na ordem de picossegundos (10^{-12} s).

Neste contexto, a dinâmica molecular *Tight-Binding* constitui um método promissor, pois a estrutura eletrônica é calculada passo a passo na simulação, o que torna-o muito mais preciso do que métodos cuja informação sobre a estrutura eletrônica está contida na forma analítica e nos parâmetros usados no potencial. Além disso, devido a parametrização de diversas grandezas que são obtidas a partir de cálculos *ab-initio*, a dinâmica molecular *Tight-Binding* torna-se muito mais rápida do que métodos de primeiros-princípios permitindo executar simulações na ordem de milhares de átomos com um tempo total na ordem de nanosegundos. Na dinâmica molecular *Tight-Binding*, temos ainda que a forma analítica dos parâmetros extensíveis a vários tipos de estruturas e para diferentes parâmetros de rede, constitui-se uma vantagem adicional, pois é possível estudar estruturas fora do sólido volumétrico tais como nanofios, superfícies ultra-finas ou clusters com poucos átomos, etc.

Dentro de todo conteúdo visto anteriormente, podemos estabelecer o seguinte procedimento padrão para realizar uma simulação de dinâmica molecular *Tight-Binding*:

1. A partir das posições atômicas, calcula-se o Hamiltoniano do sistema.
2. Calcula-se o estado eletrônico fundamental através dos autovalores e autovetores do Hamiltoniano.
3. Através dos autovetores, calcula-se as forças sobre todos os átomos utilizando o teorema de Hellman-Feynman (apêndice B).
4. Finalmente, com as forças encontradas pode-se integrar as equações de movimento dos íons através do esquema de Velocidade-Verlet e encontrar as novas posições atômicas.

Neste método, utiliza-se a parametrização feita por Papaconstantopoulos que determinou os parâmetros Slater-Koster a partir de um ajuste obtido a partir de resultados de primeiros-princípios LAPW (Método da Onda Plana Aumentada Linear), as energias totais foram ajustadas em função do volume para 10 estruturas cúbicas de face centrada (fcc), 6 cúbicas de corpo centrado (bcc) e 5 cúbica simples. Utilizou-se a parametrização de Perdue-Wang para aproximação de densidade local (LDA) no cálculo da energia de troca-correlação, foram incluídos os orbitais s, p e d e foi feito *Tight-Binding* não-ortogonal [60].

3.5 Dados de entrada e saída das simulações

Basicamente, podemos dividir os dados de entrada (arquivos) em três tipos distintos: estruturais (número de átomos, posições atômicas e tamanho da supercélula), controle da simulação (número de passos, tempo

de cada passo, temperatura inicial e parâmetro de fricção iônica) e parametrização do átomo ou átomos envolvidos (no caso de ligas, por exemplo).

O programa que faz a dinâmica molecular *Tight-Binding* (TBMD) dispõe de vários recursos que não foram usados nas nossas simulações, portanto não iremos tratá-las aqui por fugir do escopo deste trabalho. Entre esses recursos, podemos citar: vários modelos *Tight-Binding*, diferentes algoritmos para determinar o estado eletrônico fundamental e a dinâmica dos íons, é possível utilizar termostatos (Nosé-Hoover ou Langevin) para fazer simulações no *ensemble* canônico, *annealing*, etc. A documentação do programa encontra-se disponível na Internet [60] com detalhes técnicos de computação, vários exemplos de simulação e alguns outros recursos não citados aqui.

Os dados de saída (arquivos) podem ser classificados da seguinte forma: dados gerais (energia cinética, energia potencial, energia de fermi, gap de energia, energia total, força total, forças máximas calculadas em cada passo, entre outros), informações da dinâmica do sistema (posições, velocidades e forças de cada átomo a cada passo de simulação) e por último, caso seja necessário, um arquivo informando possíveis erros ou advertências.

Em nosso trabalho, em particular, estamos interessados na evolução dinâmica do sistema através das posições de cada átomo em cada passo de simulação, e ainda, no cálculo das forças sustentadas pelos nanofios utilizando a energia potencial total a cada início e término de um processo de alongamento. No próximo capítulo explicamos com maiores detalhes esses resultados.

3.6 Um exemplo: cluster de Cu₆₃

A fim de exemplificar como são realizadas as simulações, estabelecemos uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com 63 átomos em cinco planos distintos (parâmetro de rede $a=3,61$ Å) com uma super-célula de dimensões (50, 50, 50) Å, ou seja, muito maior do que as dimensões do cluster garantindo que não haja interação entre o cluster e suas imagens. Estabelecemos como temperatura inicial $T=400K$ e 3000 passos de simulação com $\Delta t=1$ fs em cada passo. Fizemos as simulações no microcanônico e com diferentes parâmetros de fricção iônica (*annealing*).

É interessante ressaltar que no *annealing* a medida que o sistema perde energia cinética e a temperatura diminui, muitas vezes a estrutura fica confinada em um mínimo local e como ela está resfriando, pode ser que num instante seguinte ela não tenha energia suficiente para sair deste mínimo local. Portanto ao fazer este tipo de simulação não temos nenhuma garantia de que obteremos a estrutura de mais baixa energia e conseqüentemente a mais estável. No entanto, este procedimento facilita um melhor arranjo dos átomos formando estruturas mais estáveis e com menos defeitos [61]. Para obter a estrutura mais estável possível (ou as estruturas mais estáveis), é necessário realizar uma simulação no *ensemble* canônico utilizando por exemplo, cadeias de termostatos de Nosé-Hoover [62, 63]. Embora este estudo também seja muito interessante, não será tratado aqui, pois está fora do objetivo do nosso trabalho.

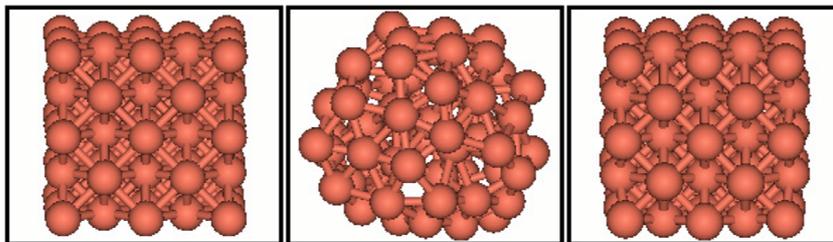


Figura 3.2: À esquerda: estrutura inicial do Cu_{63} , no centro: estrutura final após 3000 fs de simulação no *ensemble* microcanônico e à direita: fazendo *annealing* com o maior parâmetro de fricção iônica $\gamma = 0,1 \text{ fs}^{-1}$. Repare na diferença de relaxação estrutural no *ensemble* microcanônico em relação ao *annealing* com um alto valor de γ .

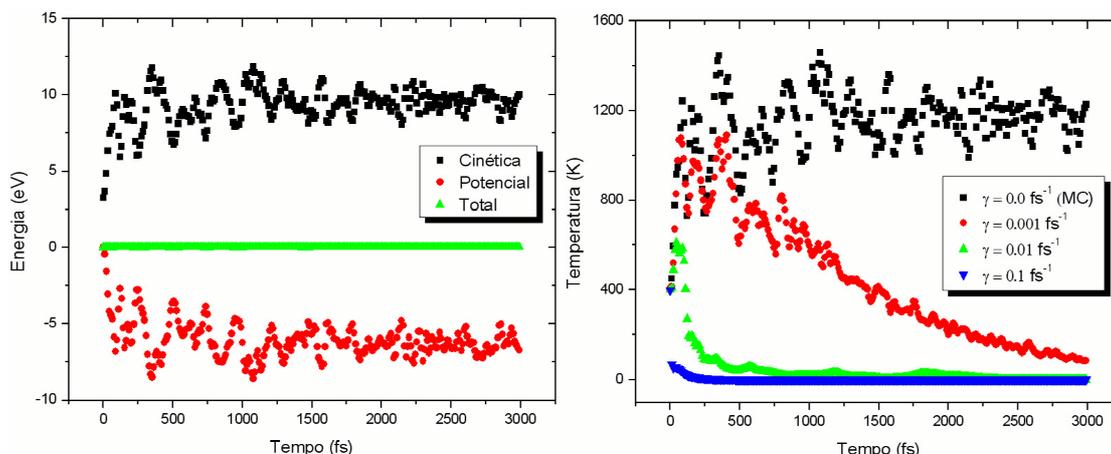


Figura 3.3: À esquerda: Energia pelo tempo da simulação no *ensemble* microcanônico onde podemos perceber que desprezando flutuações de erro numérico, a energia total do sistema é totalmente conservada. À direita: Variação da temperatura no *ensemble* microcanônico e para diferentes valores de fricção iônica no *annealing*.

Para executar um *annealing* deverão ser considerados o tempo de simulação, a relaxação obtida e o parâmetro de fricção iônica. Se o parâmetro de fricção iônica estiver muito alto, pode ser que o sistema não relaxe totalmente tal como mostrado na Fig. 3.2 à direita, por outro lado, um parâmetro de fricção iônica muito baixo pode fazer com que o tempo de simulação seja muito alto. Outro fator que deve ser levado em conta é a mobilidade do material que se está estudando, ou seja, materiais de baixa mobilidade exigem um parâmetro de fricção iônica pequeno para relaxar totalmente. Outros exemplos de simulações feitas utilizando este programa podem ser encontrados na Internet [60].

Capítulo 4

Evolução Dinâmica de Nanofios de Cobre e Ouro

The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not "Eureka!" but "That's funny"... *Isaac Asimov*

Neste capítulo apresentamos as simulações da evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro alongados em diferentes direções da rede até a ruptura. Para tanto, apresentamos a construção das estruturas iniciais de cada evolução, os protocolos de simulação explicando todos os parâmetros envolvidos, as forças sustentadas pelos nanofios ao longo da alongação juntamente com os rearranjos estruturais significativos, a formação dos defeitos na estrutura relaxada que levam a constrição atômica, a formação das pontas originando cadeias atômicas lineares e as distâncias atômicas antes da ruptura.

4.1 Apresentação geral dos resultados

Qualquer dispositivo eletrônico necessita de contatos metálicos independentemente de suas dimensões. A tendência a nanominiaturização, demonstrada através do desenvolvimento de nanodispositivos, requer um entendimento do comportamento dos metais nesta escala, especialmente ouro e cobre. Por exemplo, entre duas pontas de nanofios ultrafinos, é possível inserir pequenas estruturas, tais como fulerenos [64] ou moléculas orgânicas [65], podendo ser utilizados como dispositivos.

Como enfatizado no primeiro capítulo, enquanto há vasta literatura sobre o ouro, poucos trabalhos foram feitos sobre o cobre, outro importante metal. Ainda no início deste trabalho, apresentamos alguns resultados experimentais de nanofios de cobre e ouro observados através de HRTEM extraídos da literatura [8, 9]. Objetivando entender o comportamento destes nanofios e prever novos comportamentos não observados experimentalmente, neste capítulo apresentamos os principais resultados das simulações de dinâmica molecular *Tight-Binding* de nanofios de cobre e ouro. Os nanofios de cobre foram alongados nas

direções cristalográficas [111], [110] e [100] da rede até a situação de ruptura. No ouro, fizemos o mesmo estudo, mas com os nanofios alongados nas direções [111] e [110] somente.

A partir do que se pretendia estudar, organizamos a apresentação dos resultados de cada simulação da seguinte forma: (1) forças sustentadas pelos nanofios em função do seu comprimento na direção de alongação, mostrando a evolução dinâmica em arranjos estruturais significativos que são representativos desta evolução, (2) a formação dos defeitos estruturais que levaram a ruptura mostrando detalhes do início do defeito até a constrição de um átomo, (3) formação das pontas desde a constrição de um átomo, mostrando as cadeias atômicas lineares e a conseqüente ruptura do nanofio e (4) distâncias atômicas das cadeias atômicas lineares antes da ruptura.

Para calcularmos as forças sustentadas pelos nanofios ao longo de toda simulação até a ruptura, usamos a seguinte equação:

$$F = \frac{V_0 - V_n}{\Delta l} \quad (4.1)$$

onde V_0 corresponde a energia potencial total após uma alongação, V_n corresponde a última energia potencial após o *annealing* da alongação anterior e Δl é a distância de alongamento do nanofio.

Por uma questão de clareza, apresentamos os resultados de cada simulação separadamente por seção. As únicas exceções são os nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111] e os seus respectivos nanofios ocos. Apresentamos essas simulações do cobre e ouro juntos para poder compará-las, porque nestes casos temos muitas coincidências interessantes. Na próxima seção, apresentamos primeiramente as estruturas iniciais e todos os parâmetros envolvidos para executar todas as simulações.

4.2 Estruturas iniciais e protocolos das simulações

Após diversos testes iniciais, definiu-se a geometria dos nanofios nas diferentes direções de alongação considerando a relação entre número de átomos e tempo de computação, número de passos, temperatura inicial e parâmetro de fricção que permita executar o *annealing* até a relaxação total da estrutura na configuração inicial e após cada puxada até a ruptura.

As estruturas foram alongadas nas direções [100], [110] e [111]. Além dessas, estudou-se uma estrutura formada por uma pilha de planos fcc (111) com empacotamento AB, sendo alongada na direção perpendicular a esses planos. Na direção [111], para entendermos a influência dos átomos no interior do nanofio na formação do defeito, retiramos uma cadeia linear formada por oito átomos após a relaxação inicial formando um nanofio oco (ou de parede única) que também pode ser visto nas seções seguintes.

Todos os parâmetros utilizados nas simulações estão na Tabela 4.1 abaixo. As simulações seguiram o seguinte protocolo:

1. Foi feita uma relaxação inicial em n_0 passos, sendo que o tempo de cada passo na simulação é de 1 fs. As temperaturas iniciais foram de 400K para cobre e 600K para ouro. O coeficiente de

fricção iônica para realizar o *annealing* é dado por γ e é fixo durante toda simulação, $(L_1; L_2; L_0)$ é o tamanho da supercélula inicial tal que L_0 é o comprimento inicial do nanofio na direção de alongação e α é a razão entre o L_0 e o comprimento do sólido volumétrico, definindo uma alongação inicial.

2. Alonga-se os fios em Δl e aumenta-se a temperatura novamente para 400K e 600K (cobre e ouro).
3. Fez-se mais n passos de *annealing*, fazendo com que a temperatura caísse para $T < 50\text{K}$.
4. Repete-se os passos de 2 a 3 até a ruptura do fio.

Elemento	Direção	Nº átomos	n_0	n	$\gamma(\text{fs}^{-1})$	α	$(L_1; L_2; L_0)$ (Å)	Δl (Å)
Cu	[111]	80	5000	3000	0,0010	1,012	(26,38; 27,37; 25,32)	0,50
	[111] oco	72	3000	3000	0,0010	1,000	(26,38; 27,37; 25,32)	0,50
	(111) AB	70	5000	3000	0,0010	1,000	(21,52; 20,64; 20,80)	0,50
	[110]	85	10000	5000	0,0005	1,018	(27,66; 34,44; 13,00)	0,35
	[100]	84	4000	2000	0,0010	1,025	(27,22; 27,82; 14,80)	0,40
Au	[111]	80	5000	3000	0,0010	1,012	(29,81; 30,93; 28,62)	0,50
	[111] oco	72	3000	3000	0,0010	1,000	(29,81; 30,93; 28,62)	0,50
	[110]	85	5000	3000	0,0010	1,026	(31,26; 38,92; 14,80)	0,40

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados nos protocolos de todas as simulações.

Foram usadas as mesmas geometrias para cobre e ouro, respeitando obviamente, o parâmetro de rede de cada material (3,61 Å para cobre e 4,08 Å para ouro). Nas Figs. 4.1 e 4.2 abaixo, temos as estruturas iniciais (fora de escala entre elas) com algumas distâncias relevantes indicadas. Cada estrutura é mostrada em três diferentes perspectivas.

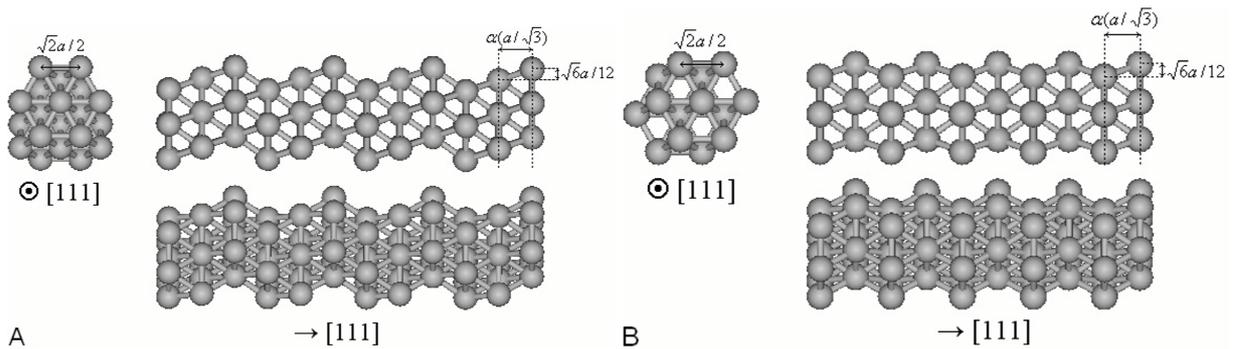


Figura 4.1: Estrutura inicial dos nanofios: (A) alongado na direção [111] com 12 planos em camadas de 7/6/7 átomos, totalizando 80 átomos e (B) pilha de 10 planos fcc (111) com empacotamento AB em camadas de 7 átomos, totalizando 70 átomos.

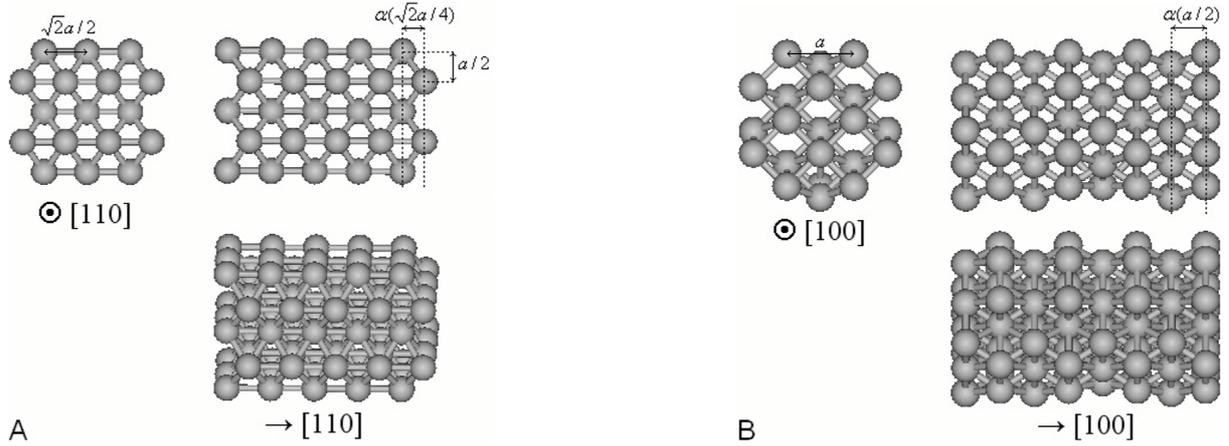


Figura 4.2: Estrutura inicial dos nanofios alongados nas direções: (A) [110] com 10 planos em camadas de 8/9 átomos, totalizando 85 átomos e (B) [100] com 8 planos em camadas de 12/9 átomos, totalizando 84 átomos.

Utilizamos condições periódicas de contorno na direção de alongação do nanofio, calculando somente as interações na supercélula com dimensões $(L_1; L_2; L_W)$ onde L_W corresponde ao tamanho do nanofio na direção de alongação que se inicia em L_0 . Nas direções perpendiculares à direção de alongação, L_1 e L_2 foram escolhidos de tal forma que ambos fossem muito maiores do que o raio de corte somado ao diâmetro da estrutura, a fim de evitar interações entre um nanofio e seus vizinhos.

4.2.1 Nanofios de Cu e Au alongados na direção [111]

O estudo das forças sustentadas pelos nanofios juntamente com a análise da evolução estrutural constitui-se uma ferramenta útil para o entendimento dos processos envolvidos na evolução estrutural de um nanofio sob tensão mecânica até a ruptura. Portanto, apresentamos as forças sustentadas juntamente com rearranjos estruturais significativos que são representativos desta evolução.

Podemos observar na Fig. 4.3 abaixo, que as forças sustentadas pelo nanofio de cobre alongado na direção [111] apresentam um comportamento dente-de-serra. Este tipo de comportamento já é conhecido, tendo sido observado tanto experimentalmente [29] como teoricamente [51] em nanofios de ouro. A explicação elementar para este tipo de comportamento se deve a forma como o nanofio responde a tensão através do rearranjo estrutural. O nanofio sustenta a tensão até um certo ponto e quando não consegue mais sustentá-la, acontece um rearranjo estrutural para diminuir a tensão suportada. Já nos estágios anteriores ao rompimento, existe uma competição entre o que seria mais favorável: rearranjar o nanofio estruturalmente colocando mais átomos das pontas na cadeia atômica linear ou rompê-lo. Ao longo deste trabalho, vemos que há algumas configurações de pontas que são mais estáveis do que outras, principalmente nos nanofios de ouro. A partir do momento que essas pontas se formam, o fio se rompe. Mais adiante, retornaremos novamente a esta questão.

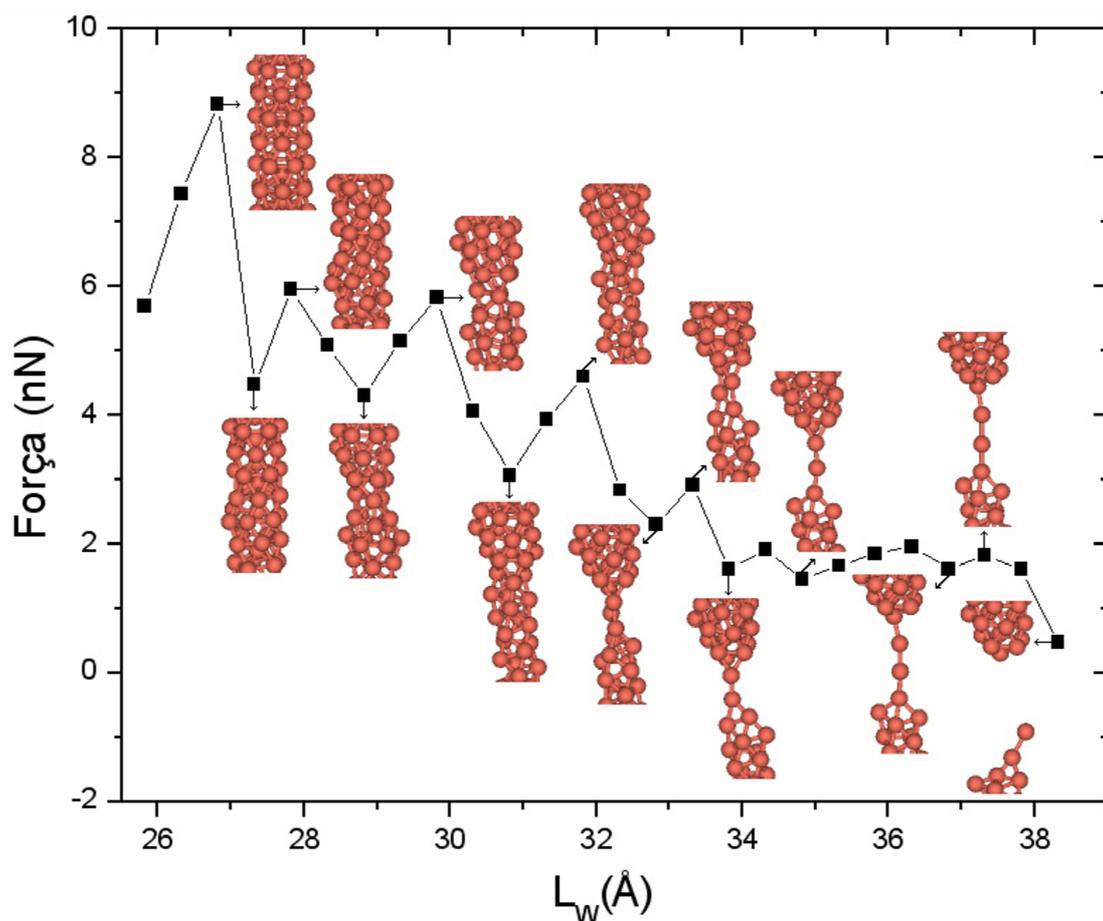


Figura 4.3: Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [111] até a ruptura em $L_W = 38,32$ Å.

O nanofio de cobre alongado na direção [111] (Fig. 4.3) formou uma cadeia atômica linear curta com quatro átomos, resultado que até agora é inédito na literatura. Alguns trabalhos de simulação feitos com o cobre usando potenciais clássicos [66], afirmam que o cobre não formaria cadeias atômicas lineares alongado em qualquer direção cristalográfica, outro trabalhos afirmam ainda que a formação de cadeias atômicas lineares e consequentemente a possibilidade de usá-lo como nanocontato, seria privilégio apenas do ouro e da platina [67, 68]. Em um trabalho experimental usando HRTEM conclui-se que nanofios de cobre alongado em todas as direções apresentam pequenas cadeias atômicas lineares [9].

Em seguida, podemos observar na Figs. 4.4 e 4.5, as forças sustentadas e a evolução estrutural do nanofio de ouro alongado na direção [111], utilizando a mesma geometria mostrada acima para o cobre. No primeiro estágio da evolução (Fig. 4.4) observamos que o comprimento do nanofio foi de $L_W = 29,12$ Å até $L_W = 39,62$ Å. No segundo estágio (Fig. 4.5) observamos somente uma cadeia atômica linear já formada de dois até oito átomos evoluindo até a ruptura. Isto significa que, embora a velocidade da alongação nas nossas simulações seja muito maior do que experimentalmente [8, 9], podemos observar

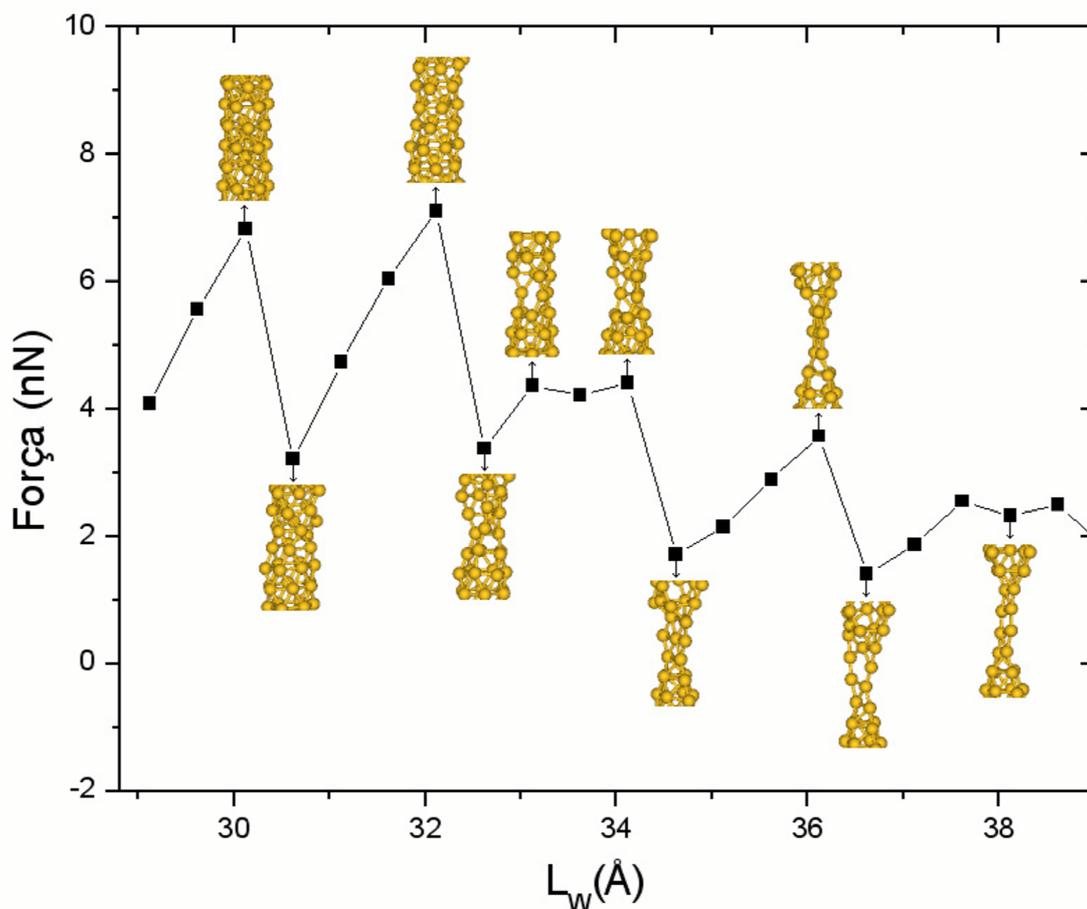


Figura 4.4: Primeira etapa da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [111].

que o tempo de simulação no qual ocorre a constrição de um átomo até a ruptura da cadeia atômica linear no cobre é muito menor do que no ouro. Ou ainda, no ouro, a formação da cadeia atômica linear consumiu metade do tempo de simulação enquanto no cobre a terça parte. O tempo entre duas imagens sucessivas ao observar a evolução dinâmica de um nanofio de cobre ou ouro via HRTEM é da ordem de milisegundos [8, 9]. Nas nossas simulações fazemos passos de 10^{-15} segundos, ou seja, observamos detalhes numa escala de tempo menor do que experimentalmente. Embora haja esta disparidade entre o tempo experimental comparado a simulação, a ordem de grandeza das forças sustentadas obtidas via simulação são muito compatíveis com o que é observado na experiência, o que nos leva a concluir que podemos inferir corretamente sobre o que ocorre experimentalmente. Além disso, nossas comparações com a experiência referem-se a períodos de tempo muito longos, o que torna essa comparação ainda mais consistente. Em outras palavras, nossos resultados indicam que a observação de cadeias atômicas lineares em nanofios de ouro são facilmente observadas porque duram um tempo maior e são muito maiores do que as formadas em nanofios de cobre. Estes resultados estão em concordância com experimentos nos

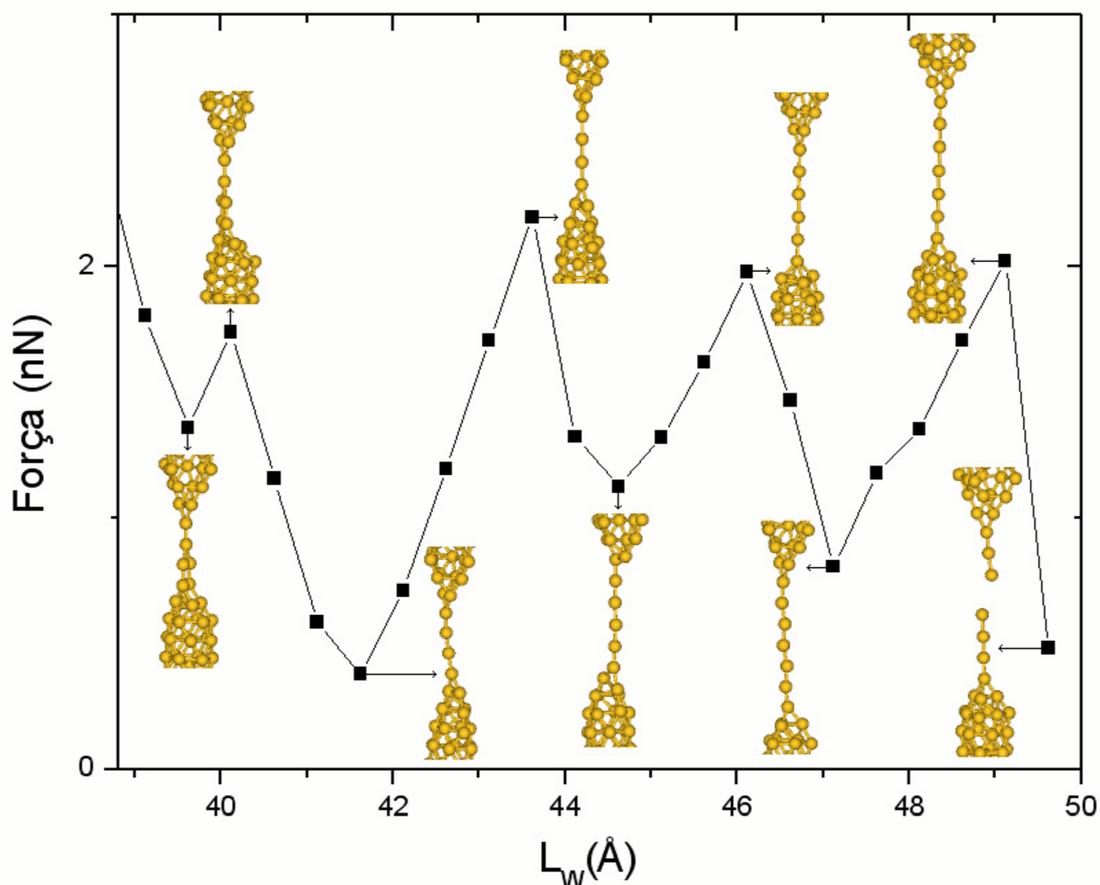


Figura 4.5: Etapa final da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [111] até a ruptura em $L_W = 49,62 \text{ \AA}$.

quais se observa claramente cinco a seis átomos em uma cadeia atômica linear em nanofios de ouro [8] ou até mais átomos [69], o que não é observado com a mesma facilidade em nanofios de cobre.

A força sustentada pelo nanofio de ouro antes da ruptura está em boa concordância com resultados experimentais [29] e teóricos [50], tendo sido de aproximadamente 2,0 nN (Fig. 4.5). No nanofio de cobre, a força anterior a ruptura foi em torno de 1,6 nN (Fig. 4.3). Enquanto no nanofio de cobre as forças durante a formação da cadeia atômica linear oscilam entre 1,6 e 2,0 nN, no ouro essas forças oscilam entre 0,8 e 2,0 nN. Através deste resultado podemos concluir que necessita-se de forças menores para rearranjar o nanofio de ouro, indicando uma maior maleabilidade deste material em relação ao cobre.

Ainda em relação as Figs. 4.3, 4.4 e 4.5 acima, podemos observar que no início da evolução estrutural de ambos os materiais, temos uma estrutura em forma de bastão (*rod-like*), já no estágio próximo a formação das cadeias atômicas lineares não podemos mais afirmar se as estruturas analisadas do ponto de vista experimental teriam uma geometria *rod-like* ou bi-piramidal. Se observarmos novamente as imagens de HRTEM na Fig. 1.7 no primeiro capítulo observamos uma estrutura bi-piramidal na direção [111] de alongação no nanofio de cobre, o que é concluído de fato no artigo [9]. Através da nossa simulação

observamos uma forte tendência a constituição de uma estrutura bi-piramidal próximo a formação da cadeia atômica linear. Embora o artigo experimental [8] afirme que o nanofio de ouro alongado na direção [111] seja somente bi-piramidal, ao observamos na Fig. 1.7 a evolução de (c)-(e) (a esquerda) vemos em (c) e (d), uma estrutura *rod-like*, seguida em (e) por uma estrutura bi-piramidal. Este último resultado concorda plenamente com o que foi observado em nossas simulações.

Embora haja algumas diferenças entre a evolução do cobre e do ouro, podemos apontar duas semelhanças interessantes: a estrutura formada após a relaxação inicial e a formação do defeito na estrutura relaxada que gerou os primeiros rearranjos estruturais são muito semelhantes em ambos os nanofios. No primeiro caso, este tipo de estrutura formada após a relaxação inicial já era conhecida para o ouro [50]. A novidade é que obtemos a mesma estrutura para o cobre. Este tipo de configuração, expõe planos (111) na tentativa de expor uma superfície com empacotamento fechado similar ao que acontece em nanotubos de carbono [34]. No segundo caso, podemos ver na Fig. 4.6, que a formação dos defeitos tanto no cobre quanto no ouro ocorrem a partir de um átomo do interior do nanofio que se dirige à superfície.

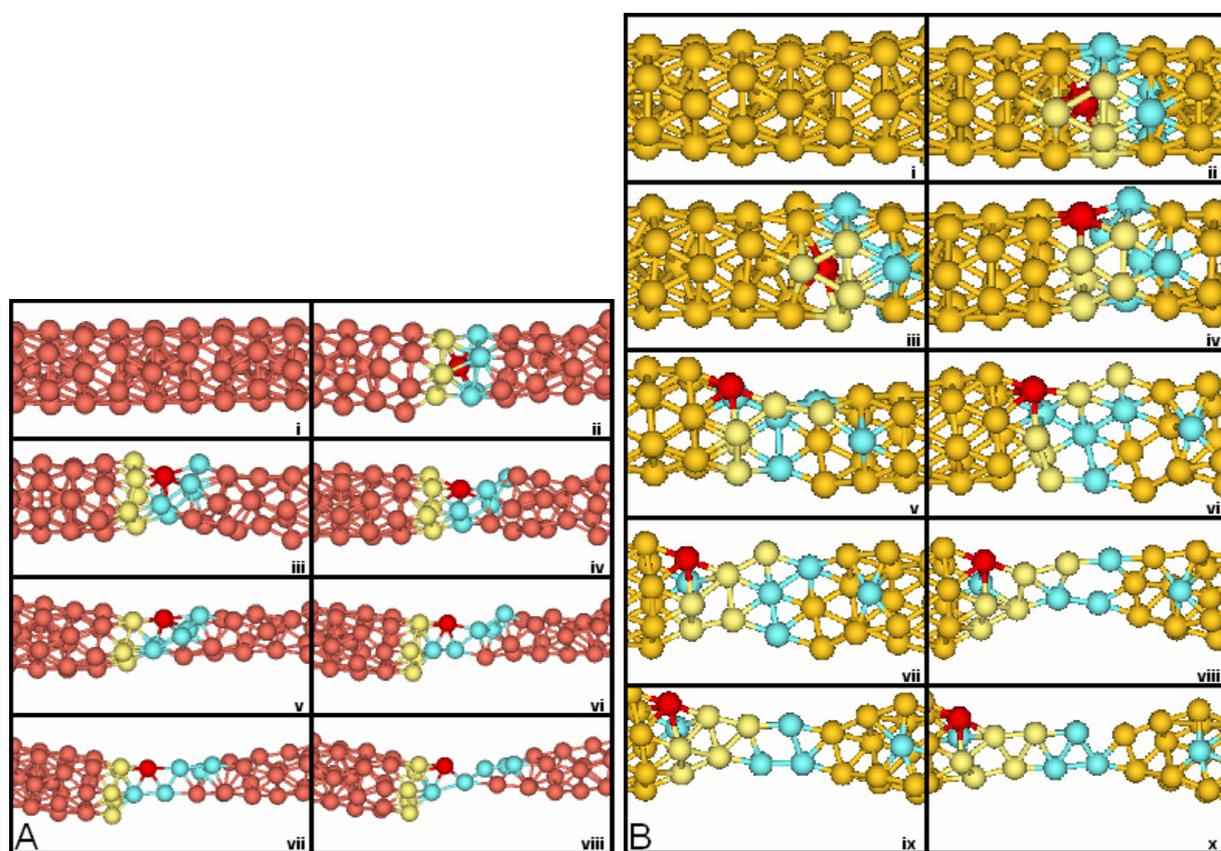


Figura 4.6: (A) Cobre alongado na direção [111]: Em (i), temos a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) correspondendo a $L_W = 26,82 \text{ \AA}$, evoluindo até a constrição de um átomo em $L_W = 33,32 \text{ \AA}$ (viii). (B) Ouro alongado na direção [111]: Novamente, temos em (i) a relaxação inicial, surgimento do defeito em $L_W = 30,12 \text{ \AA}$ (iii) e finalmente, a constrição de um átomo em $L_W = 38,62 \text{ \AA}$ (x).

Na Fig. 4.6, temos a evolução do defeito do cobre em (A) na qual podemos observar que a configuração em (i) mostra o nanofio de cobre após a relaxação inicial, em (ii) a formação de anéis de cinco átomos (em amarelo e azul) com o átomo em vermelho entre eles. Em (iii), o átomo em vermelho sai do interior do nanofio para a superfície, de (iv) a (v) vemos que os átomos azuis e o vermelho formam uma pirâmide de base pentagonal, em (vi) esta pirâmide se desfaz para formar a ponta em (vii). Finalmente em (viii) temos a constrição de um átomo. Podemos observar também que a estrutura formada pelos átomos amarelos na ponta esquerda é uma estrutura muito estável já que ela não se modificou muito desde o início da evolução estrutural. No caso do ouro em (B), podemos observar uma evolução muito semelhante ao cobre. Em (i) temos o nanofio de ouro após a relaxação inicial, onde é evidente a semelhança com o nanofio de cobre. Em (ii) temos os átomos em amarelo e azul na superfície, enquanto o átomo em vermelho proveniente do interior do nanofio é o principal responsável pela formação do defeito. Em (iii), vemos que embora o defeito estrutural aparentemente se inicie na superfície, em (iv) temos que o átomo em vermelho ao deixar o interior do nanofio em direção a superfície, provoca uma grande mudança estrutural para que o nanofio possa ceder a tensão. A partir de (v) até (vii), podemos observar uma planificação da estrutura, ou seja, a parede do nanofio se abre, expondo sua superfície para formar a ponta. Neste estágio é interessante observar, que enquanto no cobre o átomo em vermelho que deixa o interior do nanofio participa ativamente na formação da ponta tornando-se um átomo vizinho à constrição de um átomo, no ouro este átomo praticamente não participa da formação da ponta. Em (viii) e (ix), temos a formação de uma estrutura com três átomos ligados à outra estrutura idêntica por dois átomos, semelhante a uma ponte. No caso do ouro observamos que esta ponte é muito maior do que no cobre, embora ambas sejam semelhantes. Em (x), uma das ligações da ponte se rompe para formar a constrição de um átomo. Podemos concluir que da mesma forma que no cobre, o defeito inicial na estrutura relaxada é gerado por um átomo (em vermelho) que deixa o interior do nanofio em direção a superfície. Na constrição de um átomo, embora tenhamos estágios semelhantes para ambos, podemos observar a tendência à formação de cadeias atômicas lineares muito maiores no ouro do que em relação ao cobre.

Para elucidar as diferenças entre as cadeias atômicas lineares do cobre e ouro alongados na direção [111], na Fig. 4.7 temos a continuação da Fig. 4.6, na qual mostramos desde a constrição de um átomo, a formação das cadeias atômicas lineares até a ruptura dos nanofios de cobre e ouro. A cadeia atômica linear formada no ouro (sete átomos) é muito maior do que a do cobre com apenas quatro átomos. Com relação as pontas, no cobre em (A), temos que a ponta superior é formada por planos com 1/5/6/6 átomos (no sentido da cadeia atômica linear para cima). A ponta inferior expõe um plano (111) com estrutura hexagonal e quando o nanofio se rompe, esta ponta retrai e a cadeia linear se junta a ela, compondo uma estrutura em forma de bastão. No caso do ouro (B), obtemos estruturas semelhantes a literatura [50]: na ponta superior, planos com 1/3/6/6 átomos (cadeia atômica linear para cima) e na ponta inferior, 1/2/4/6 átomos (cadeia atômica linear para baixo), ou seja, de forma distinta do cobre não observamos a exposição de nenhum plano para compor a ponta no ouro.

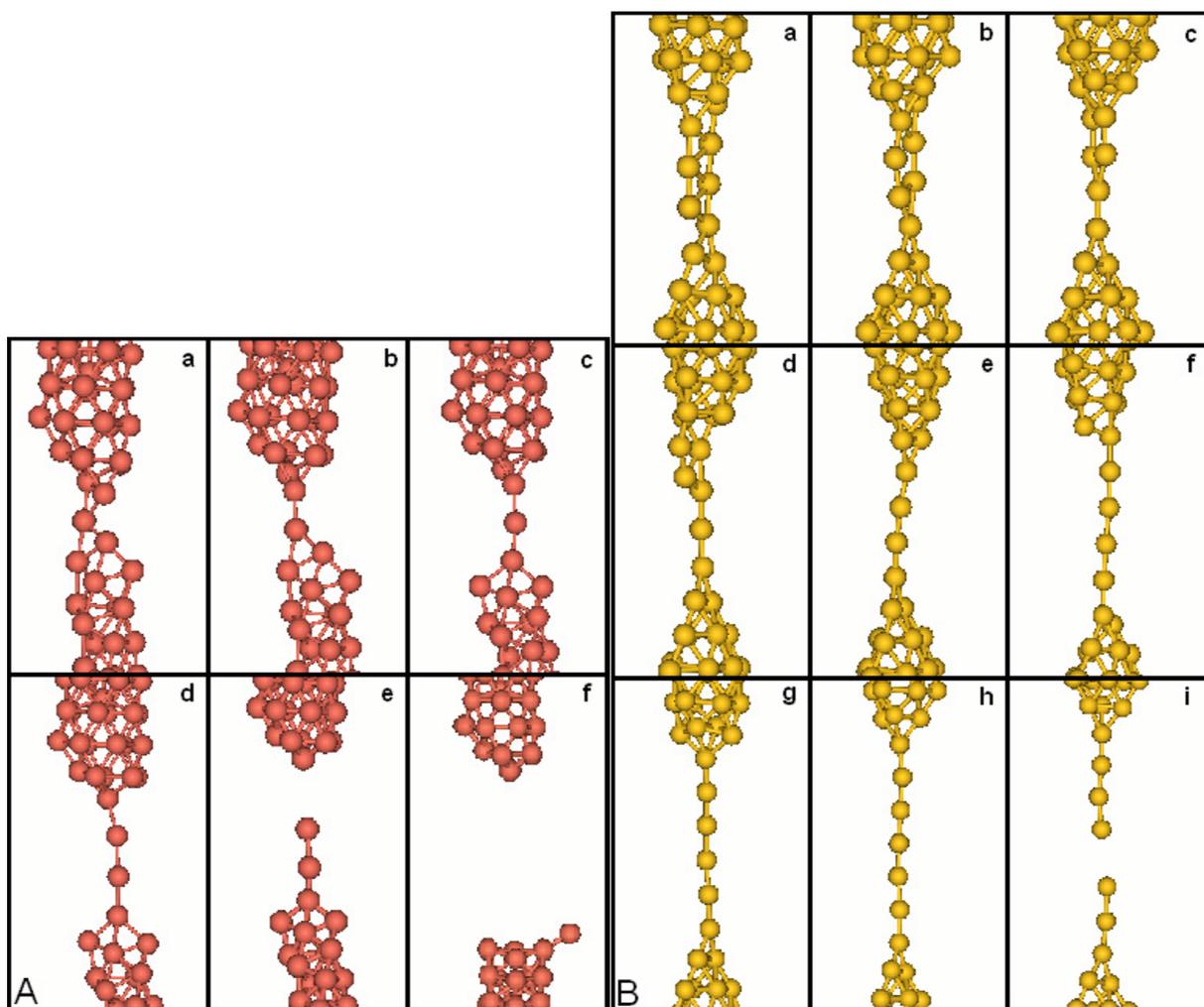


Figura 4.7: (A) Cobre alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio em (e) com $L_W = 38,32 \text{ \AA}$. Em (f), temos a retração das pontas. (B) Ouro alongado na direção [111]: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio em (i) com $L_W = 49,62 \text{ \AA}$.

Após termos feito a evolução dinâmica dos nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111], nosso próximo passo foi tentar entender a formação dos defeitos que ocorrem curiosamente de forma semelhante em ambos os nanofios alongados nesta direção. Na seção seguinte, fizemos uma estrutura fictícia, na qual retiramos os átomos do interior do nanofio após a relaxação inicial e observamos sua evolução dinâmica até a ruptura. Através da comparação entre forças sustentadas, análise das diferenças entre a geometria estrutural das pontas ou das cadeias atômicas lineares entre os nanofios estudados acima com respeito a estas novas configurações, esperávamos entender um pouco melhor o mecanismo de formação dos defeitos. Na próxima seção apresentamos todos os resultados e conclusões deste estudo.

4.2.2 Nanofios ocios de Cu e Au alongados na direção [111]

Para entendermos a influência dos átomos no interior dos nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111] na formação do defeito, retiramos quatro pares de dímeros do interior dos nanofios logo após a relaxação inicial. As estruturas iniciais com 80 átomos tornaram-se nanofios ocios ou de parede única, com seis átomos por plano totalizando 72 átomos. A partir destas novas estruturas fizemos um novo *annealing* inicial e seguidamente, alongamos os nanofios seguindo o protocolo descrito na primeira seção deste capítulo. Observamos a evolução dinâmica de ambos até a ruptura. Nas Figs. 4.8 e 4.9, podemos observar as forças sustentadas por cada nanofio de parede única e sua evolução estrutural até a ruptura.

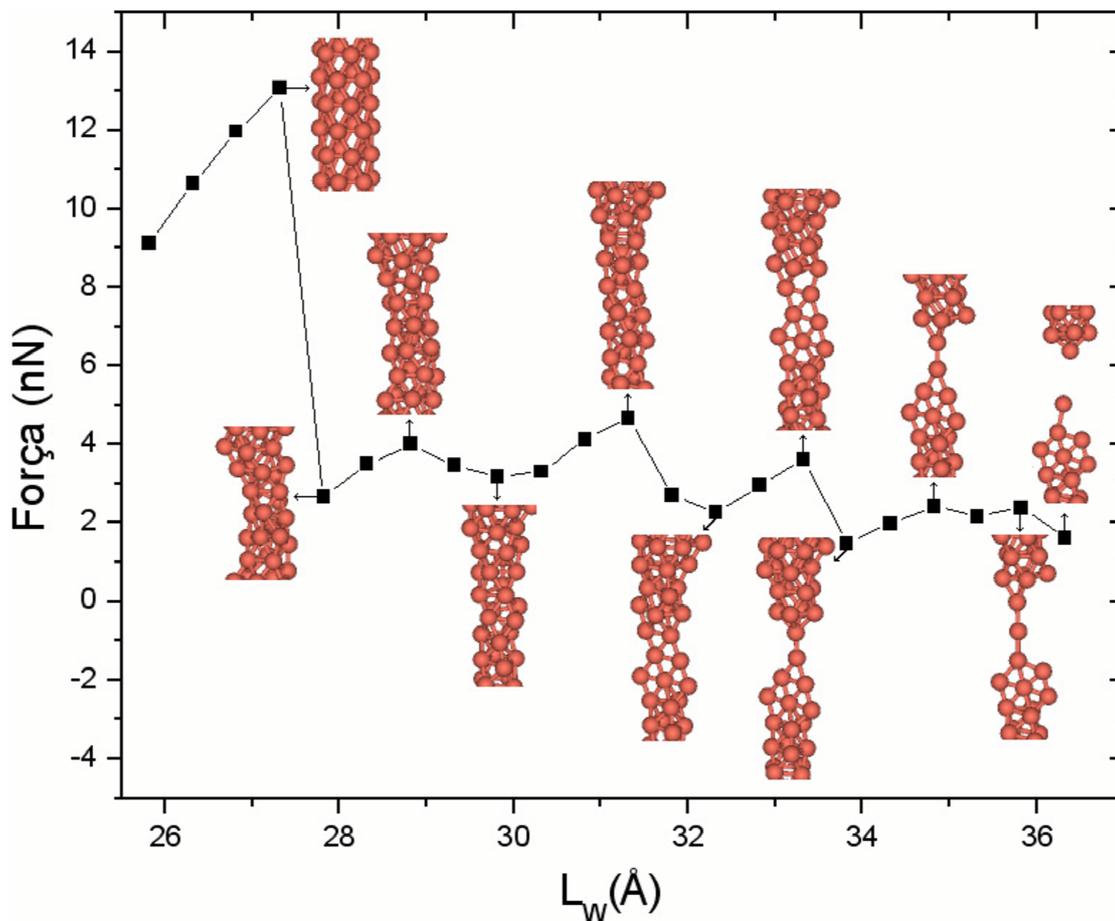


Figura 4.8: Evolução das forças sustentadas pelo nanofio de parede única de cobre.

Apesar de estarmos nos referindo a estas estruturas como nanofios de parede única, cabe lembrar que estas estruturas no nosso trabalho são fictícias. Alguns trabalhos experimentais evidenciam a existência de nanofios de parede única de ouro [70] e platina [71] com estruturas espiraladas. Outro trabalho, neste caso teórico [72], afirma que nanofios metálicos podem formar estruturas malucas (*weird structures*) e prevê a formação de nanofios com geometria helicoidal, espiralada, entre outras em boa concordância com os resultados experimentais para ouro e platina. Mais adiante, voltaremos a discutir este assunto, mostrando

resultados de outra simulação que evoluiu para uma geometria espiralada, por agora, é interessante reiterar que produzimos estas estruturas somente para entender a formação do defeito na estrutura relaxada nos nanofios de cobre e ouro apresentados na seção anterior.

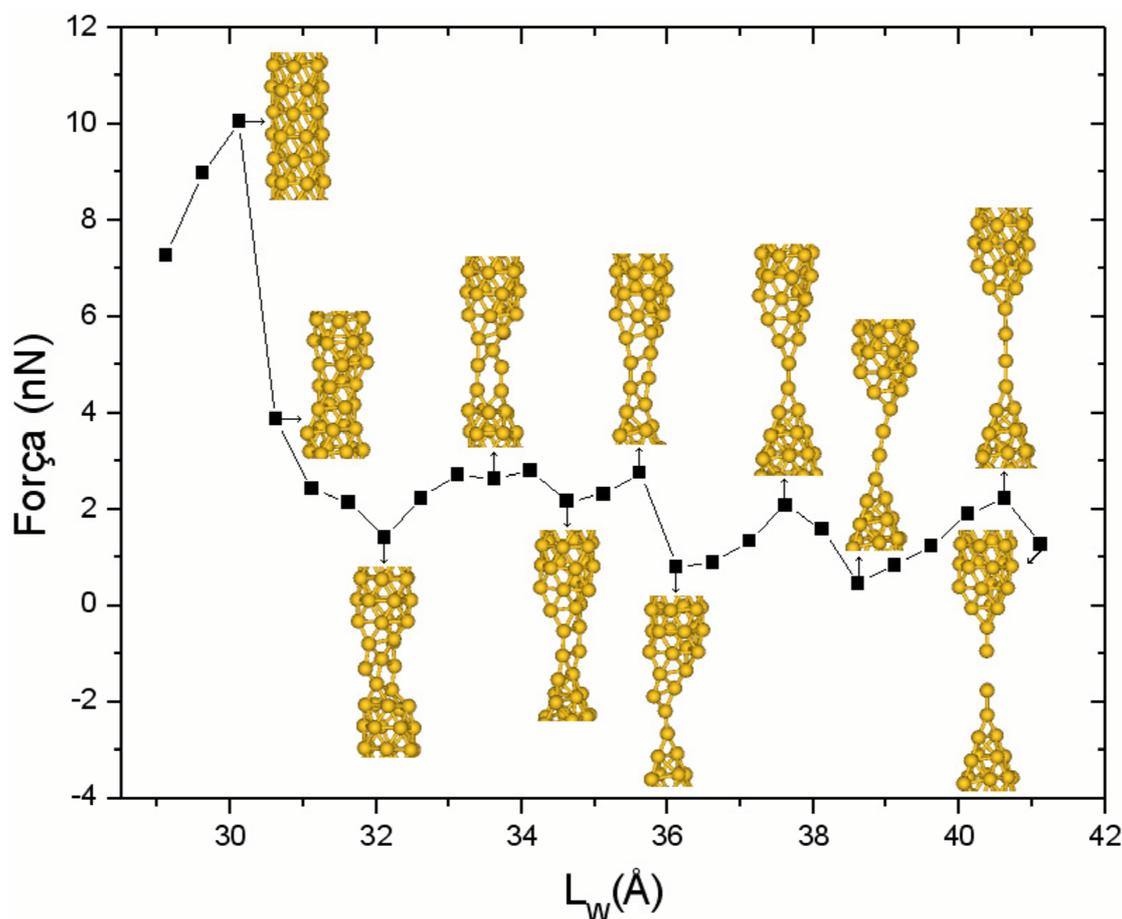


Figura 4.9: Evolução das forças sustentadas pelo nanofio de parede única de ouro.

Nesta nova configuração, podemos observar que o tempo total de simulação em ambos os materiais é muito menor do que em relação aos seus respectivos nanofios não-occos: no cobre 15% e no ouro 40% menor. Portanto, a ausência destes átomos no interior do nanofio, fez com que os nanofios evoluíssem até a ruptura mais rápido. O primeiro rearranjo estrutural ocorreu como se os nanofios estivessem sendo esmagados de fora para dentro, ou seja, a superfície do nanofio não consegue se auto-sustentar e colapsa formando uma estrutura não-oca. Na Fig. 4.10, podemos observar detalhadamente este processo, desde o *annealing* inicial, o primeiro rearranjo estrutural até a constrição de um átomo em ambos os nanofios de parede única. As pontas formadas também foram estruturalmente diferentes originando cadeias atômicas lineares menores (Figs. 4.11 e 4.12). Na Fig. 4.13 comparamos as forças sustentadas por átomo entre os nanofios não-occos e de parede única, sendo que a tensão suportada antes do primeiro rearranjo estrutural é muito maior nas estruturas de parede única do que em suas respectivas estruturas não-ocas.

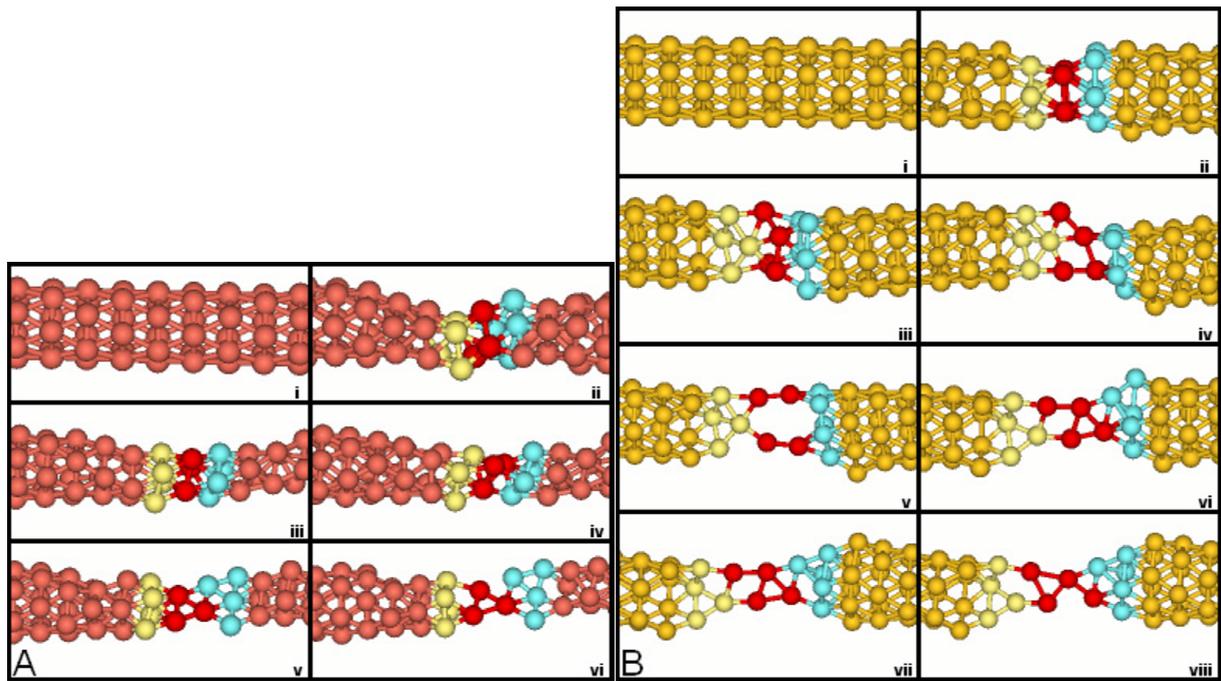


Figura 4.10: (A) Nanofio de parede única de cobre alongado na direção $[111]$: Em (i), temos a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) e constrição de um átomo em $L_W = 33,32 \text{ \AA}$ (vi). (B) Nanofio de parede única de ouro alongado na direção $[111]$: Novamente, temos em (i) a relaxação inicial, surgimento do defeito em (ii) e finalmente, a constrição de um átomo em $L_W = 35,62 \text{ \AA}$ (viii).

Comparando (ii) entre cobre (A) e ouro (B) acima, observamos que o primeiro rearranjo estrutural foi bem mais significativo no cobre do que no ouro. Este fato pode ser observado também através das diferenças entre as forças sustentadas antes e depois do primeiro rearranjo estrutural (Figs. 4.8 e 4.9) em torno de 10 nN para cobre e 6 nN para ouro. Provavelmente, se fosse possível produzir em laboratório um nanofio de parede única de geometria semelhante as estruturas mostradas acima, o ouro seria mais estável do que o cobre, por outro lado, o cobre teria uma resistência a tensão um pouco maior do que o ouro (13 e 10 nN respectivamente) antes do primeiro rearranjo estrutural.

Na evolução do defeito do nanofio de parede única de cobre em (A), vemos que não há maiores novidades nesta evolução em relação a estrutura não-oca. Podemos observar que a ponta esquerda (átomos em amarelo) é uma estrutura muito estável tal como observado no nanofio não-oco e não se modificou desde o início do defeito de (ii) até a constrição de um átomo em (vi). Ainda em (vi), vemos que a ausência dos átomos no interior do nanofio induz a formação de uma estrutura com três átomos ligados a outra estrutura idêntica por dois átomos semelhante a uma ponte tal como descrita no caso não-oco. A diferença é que no nanofio de parede única, a ponte é muito menor indicando uma cadeia atômica linear menor (Fig. 4.11). No caso do ouro em (B), não temos também maiores novidades. Em (iii), vemos que os átomos em amarelo e azul estão numa geometria muito estável, de tal forma que quando o nanofio

é alongado, em (iv) podemos observar que o plano dos átomos em vermelho, modifica-se estruturalmente formando em (v) duas pequenas cadeias atômicas lineares que se juntam em (vi) formando a ponte que levará a constrição de um átomo em (viii). Também no caso do ouro, observamos que a ponte menor indica uma cadeia atômica linear mais curta (Fig. 4.12).

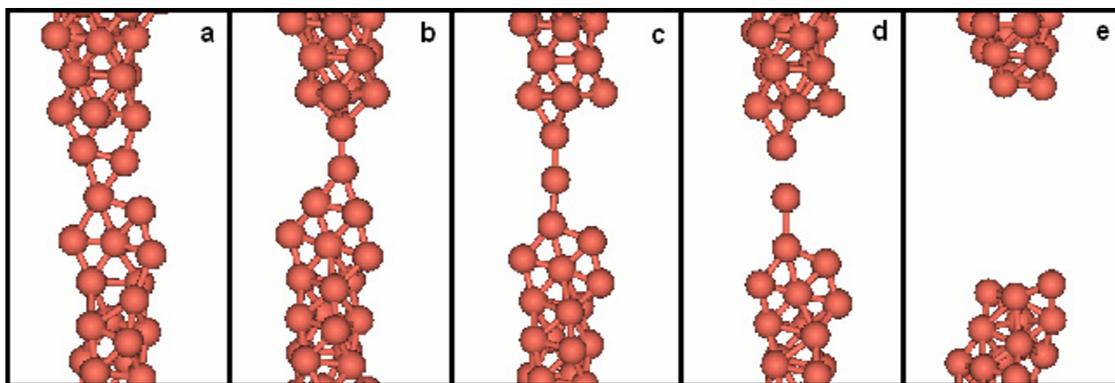


Figura 4.11: Nanofio de parede única de cobre alongado na direção $[111]$: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio (d) e retração das pontas (e).

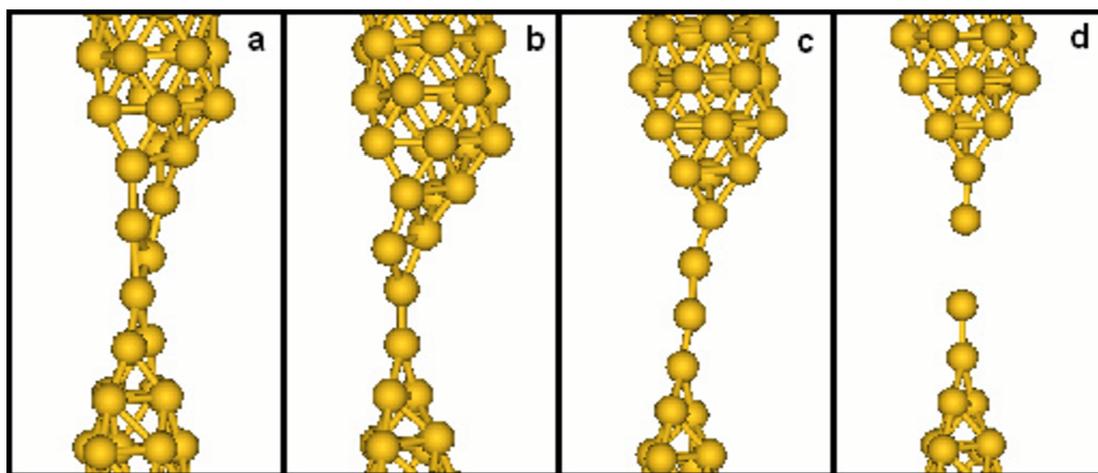


Figura 4.12: Nanofio de parede única de ouro alongado na direção $[111]$: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio (d).

Comparando as cadeias atômicas lineares formadas nas Figs. 4.7, 4.11 e 4.12, vemos que o nanofio de ouro foi muito mais sensível a ausência dos átomos no seu interior, pois a cadeia atômica linear foi de sete para quatro átomos, enquanto no cobre foi de quatro para três átomos. As pontas formadas de uma forma geral foram muito parecidas com as pontas dos nanofios não ocos. No caso do cobre, na Fig. 4.11 acima, a ponta superior é formada por planos com $1/4/4/5$ átomos (no sentido da cadeia atômica linear para cima), um pouco diferente da ponta com $1/5/6/6$ átomos obtida para o nanofio não-oco. A ponta inferior é muito semelhante ao caso não-oco: expõe um plano (111) de forma hexagonal e quando

o nanofio se rompe, esta ponta retrai e a cadeia linear se junta a ela, compondo uma estrutura em forma de bastão. No ouro (Fig. 4.12), na ponta superior temos 1/3/5/6 átomos (cadeia atômica linear para cima) com uma estrutura muito semelhante a obtida para o nanofio não-oco com 1/3/6/6 átomos. A ponta inferior foi idêntica a do nanofio não-oco: 1/2/4/6 átomos (cadeia atômica linear para baixo) e novamente não observamos a exposição de nenhum plano para compor a ponta no ouro.

É interessante observar que a exclusão dos átomos no interior dos nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111], não interferiu de forma significativa na estrutura da ponta de ambos os materiais. Isto sugere que o tamanho das cadeias atômicas lineares está intimamente ligada a formação de algumas configurações estáveis de pontas. Não seria exagero afirmar que, quanto maior for o tempo para formar estas configurações estáveis de pontas, maior será o tempo que ocorrerá a competição entre o rearranjo estrutural (colocando mais átomos na cadeia atômica linear) ou o rompimento do nanofio. Portanto, quanto mais tempo levar para se formar estas pontas, maior será a cadeia atômica linear.

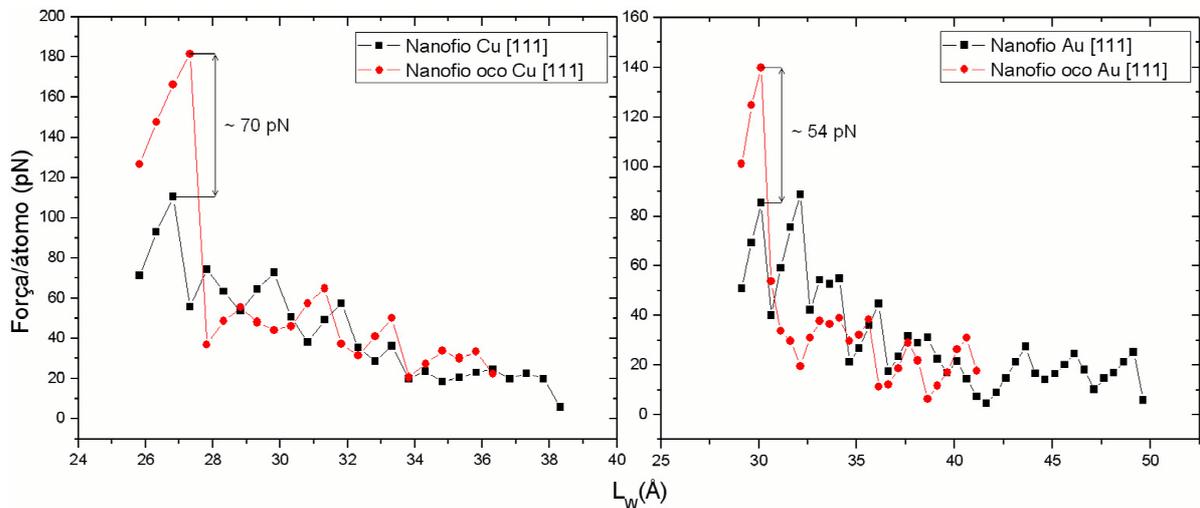


Figura 4.13: Forças sustentadas por átomo entre os nanofios de Cu [111] e Au [111] comparado ao seus respectivos nanofios de parede única.

Finalmente, na Fig. 4.13 comparamos as forças sustentadas por átomo entre os nanofios não-ocos e ocos de cada material. Observamos que a tensão suportada antes do primeiro rearranjo estrutural é muito maior nas estruturas ocas do que em suas respectivas estruturas não ocas, entretanto como mostrado acima, o rearranjo estrutural é muito mais significativo. Entre os nanofios de parede única e não-oco de cobre temos 70 pN de diferença por átomo e 54 pN para o ouro. Essas diferenças entre as tensões suportadas podem ser explicadas facilmente se levarmos em conta que os nanofios de parede única são muito mais simétricos do que seus respectivos nanofios não-ocos. Finalmente, este tipo de resultado é bem estabelecido e conhecido, sobretudo para nanotubos de carbono [34] que possuem resistência a tensão mecânica muito maior do que nanotubos de múltiplas paredes em camadas ou comparada proporcionalmente ao sólido volumétrico.

4.2.3 Nanofio de Cu formado por planos fcc (111) com empacotamento AB entre planos

Semelhante aos trabalhos feitos para o ouro [50], estudamos a mesma estrutura para o cobre: utilizamos camadas de sete átomos numa estrutura hexagonal de planos fcc (111) com empacotamento AB entre planos vizinhos. Na Fig. 4.14, temos as forças sustentadas e a evolução estrutural deste nanofio selecionando rearranjos estruturais significativos.

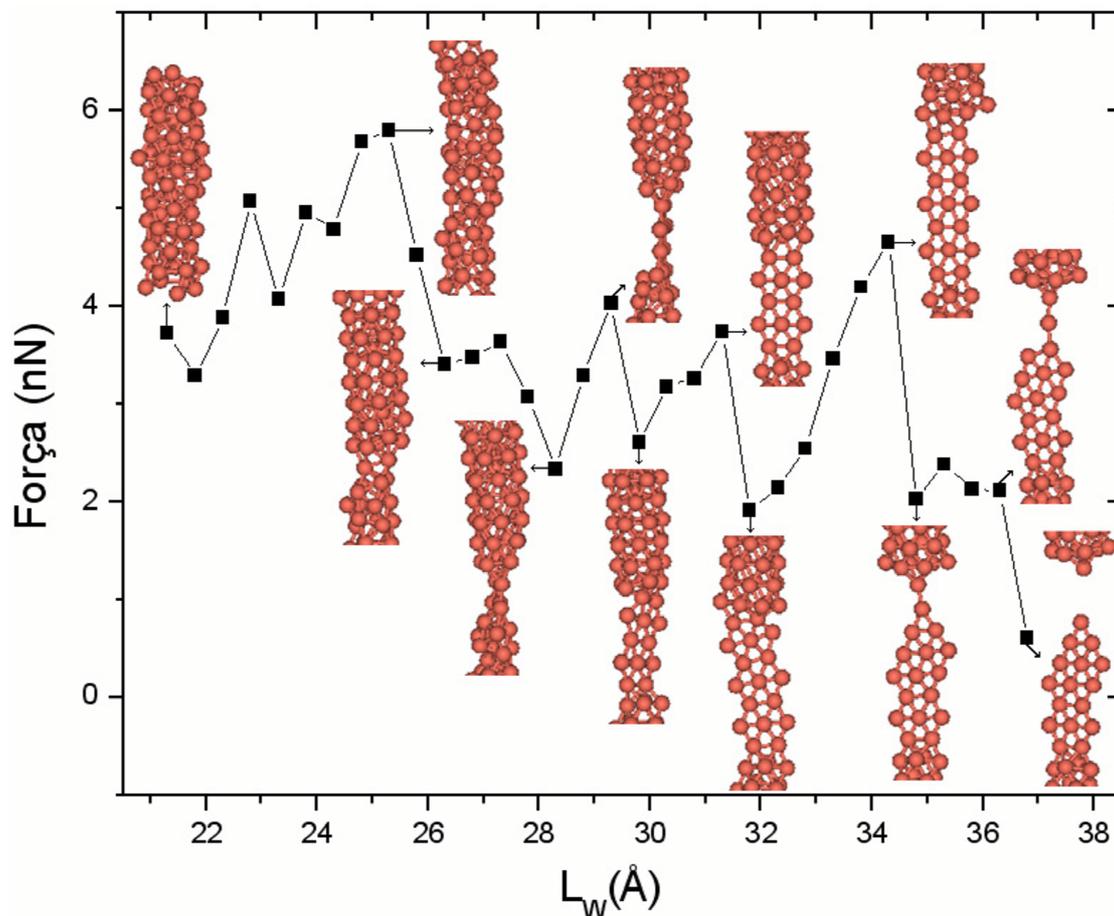


Figura 4.14: Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB até a ruptura em $L_W = 36,80 \text{ \AA}$.

Nas evoluções estruturais dos nanofios de cobre alongados na direção [111] até agora, observamos a exposição de somente um plano (111) com estrutura hexagonal compondo a ponta inferior. Na evolução estrutural acima, podemos observar um comportamento muito distinto, afinal a estrutura torna-se uma fita (111), a partir da ponta inferior e praticamente não forma cadeia atômica linear. Antes da constrição de um átomo, este conjunto de estruturas planares hexagonal chega a ter 20 átomos compondo quase um terço da estrutura do nanofio. Ao compararmos a estrutura a partir de $L_W = 31,80 \text{ \AA}$ até $L_W = 34,30 \text{ \AA}$, podemos ver que o plano alonga $2,50 \text{ \AA}$ chegando a sustentar até $4,2 \text{ nN}$ que corresponde a mais de

70% da maior força sustentada até então. Isto demonstra a enorme resistência a tensão que o nanofio de cobre possui ao formar planos entre duas pontas. No entanto, quando este tipo de estrutura cede a tensão em $L_W = 34,80 \text{ \AA}$, a mudança estrutural é muito significativa. Devido a diferença entre a força sustentada entre $L_W = 34,30 \text{ \AA}$ e $L_W = 34,80 \text{ \AA}$ (2,6 nN), podemos dizer que esta foi a mudança estrutural mais significativa de toda evolução. No ouro alongado na direção [110], mais adiante, observamos comportamento similar expondo várias estruturas planares (111) hexagonais (como uma fita), no entanto no caso do ouro, temos a formação de uma longa cadeia atômica linear. Podemos ver acima também que a força sustentada por este nanofio antes da ruptura está em torno de 2,10 nN, resultado muito próximo ao obtido com nanofio de ouro alongado na direção [111]. Outro aspecto interessante refere-se a geometria deste nanofio, claramente *rod-like*, assim como outros nanofios mostrados neste trabalho. Entretanto, próximo a formação da cadeia atômica observamos uma predominância de uma estrutura planar tal como descrito acima.

Diferentemente do que foi observado até agora, esta estrutura não forma uma superfície com empacotamento fechado após o primeiro *annealing*. Esta superfície demora a aparecer e só podemos vê-la aproximadamente a partir de $L_W = 24,80 \text{ \AA}$. Possivelmente isso se deve a pequena distância inicial entre planos já que não foi feito nenhum alongamento inicial. A partir do momento em que alongamos algumas vezes e a estrutura obteve mais espaço para relaxar melhor, observamos uma superfície com empacotamento fechado. Na Fig. 4.15, podemos ver em maiores detalhes a formação do defeito evoluindo até a constrição de um átomo.

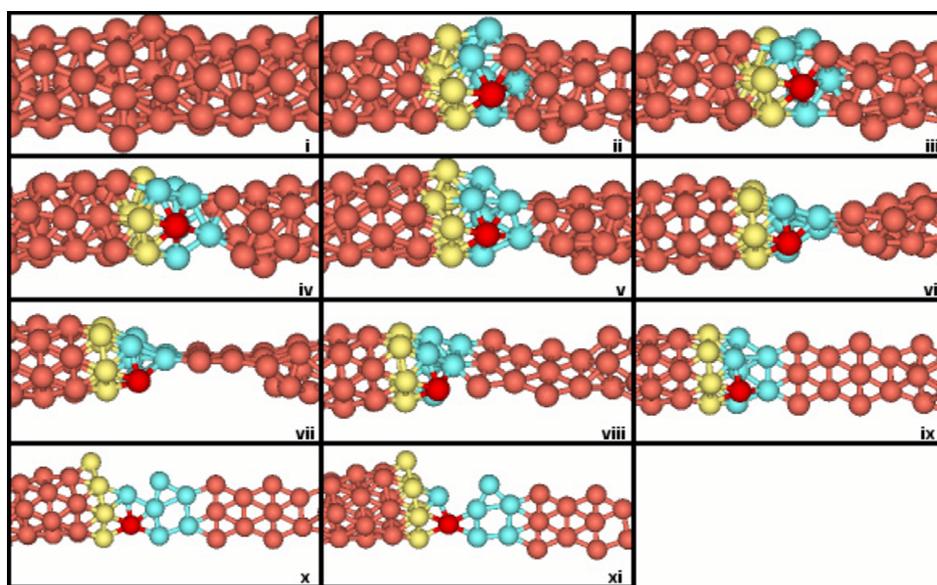


Figura 4.15: Nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB: Relaxação inicial (i) e surgimento do defeito em aproximadamente $L_W = 29,80 \text{ \AA}$ (ii) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 34,30 \text{ \AA}$ (xi).

Em (i) temos a relaxação inicial, onde podemos ver que a pequena distância inicial entre planos faz com que a estrutura não relaxe uniformemente. A partir de (ii) até (iv) temos o início do defeito estrutural que leva a constrição: o átomo em vermelho corresponde ao átomo da constrição, os átomos em amarelo correspondem a ponta formada a esquerda e os azuis a ponta da direita. Em (v) e (vi) observamos o início da formação de uma ponta, seguido da exposição de um plano (111) em forma de uma estrutura hexagonal em (vii) correspondendo a $L_W = 28,30 \text{ \AA}$. Repare que as posições da evolução estrutural acima são mostradas sempre a partir do mesmo ponto de vista. Neste sentido, de (vii) para (viii) ($L_W = 29,30 \text{ \AA}$ para $L_W = 29,80 \text{ \AA}$), podemos observar uma torsão na estrutura, ao mesmo tempo que expõe mais estruturas planares hexagonais. Em (ix), temos várias estruturas planares hexagonais expostas, sendo que de (ix) para (x) observamos que o plano formado pelos átomos em azul se desfaz para formar uma estrutura planar (111) hexagonal que levará a constrição de um átomo em (xi). Finalmente, vemos que os átomos em amarelo praticamente não participam da formação do defeito e que a ponta formada por eles na constrição de um átomo não é simétrica. Adiante, com a evolução da cadeia atômica linear, observamos que a ponta formada pelos átomos em amarelo fica totalmente simétrica. Na Fig. 4.16 abaixo, temos a formação da cadeia atômica linear na qual a ponta superior corresponde a ponta formada a esquerda (átomos em amarelo) na Fig. 4.15 acima.

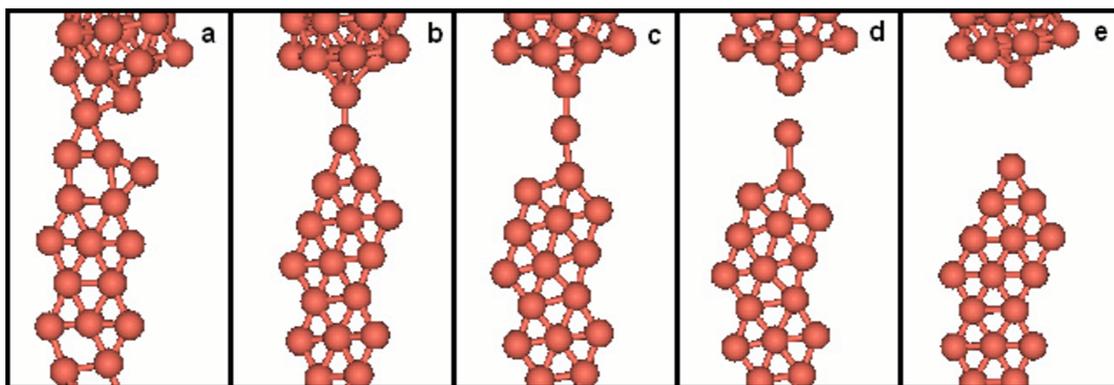


Figura 4.16: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (d) do nanofio de cobre alongado na direção perpendicular aos planos fcc (111) com empacotamento AB. Em (e) temos uma retração pouco significativa das pontas.

Na Fig. 4.16 vemos que se formou uma cadeia atômica linear de apenas três átomos, semelhante ao nanofio de cobre de parede única. Nesta mesma figura em (e) podemos observar uma pequena retração da ponta superior e que quase não ocorreu a retração da ponta inferior, ou seja, provavelmente esta estrutura planar é bem mais estável do que a ponta sólida no cobre. A estrutura da ponta superior é formada por planos com 1/6/6/6 átomos (cadeia atômica linear para cima), bem diferente das obtidas até agora. Já a ponta inferior é dada por 1/2/3/3 (cadeia atômica linear para baixo) em uma estrutura planar (após a ruptura) expondo uma nanofita (111).

Uma conclusão evidente é que as diferenças estruturais dos nanofios de cobre alongados na direção [111] e nesta geometria são muito mais relevantes do que as observadas nos nanofios de ouro. Por exemplo, repare nas semelhanças entre o nanofio de ouro não-oco e o de parede única (Figs. 4.4, 4.5 e 4.9) com o retirado da literatura [50] e depois compare com os respectivos nanofios de cobre.

4.2.4 Nanofio de Cu alongado na direção [110]

A primeira particularidade deste nanofio em relação aos demais, é a dificuldade em relaxar sua estrutura inicial. A partir da Tabela 4.1, podemos ver que a relaxação inicial foi feita em 10000 passos, as demais em 5000 passos e o parâmetro de fricção iônica foi o mais baixo de todas as estruturas. O valor da alongação, que também foi o menor em relação a todas as outras estruturas ($\Delta l = 0,35 \text{ \AA}$), foi calculado relativo proporcionalmente ao tamanho inicial L_0 , ou seja, esta também é a menor estrutura com $L_0 = 13 \text{ \AA}$. Após a relaxação inicial não obtemos uma estrutura relaxada uniformemente. Somente a partir de $L_W = 15,10 \text{ \AA}$, obtemos uma superfície com empacotamento fechado, semelhante aos nanofios alongados na direção [111]. Nas Fig. 4.17 e 4.18, temos as forças sustentadas e a evolução estrutural deste nanofio.

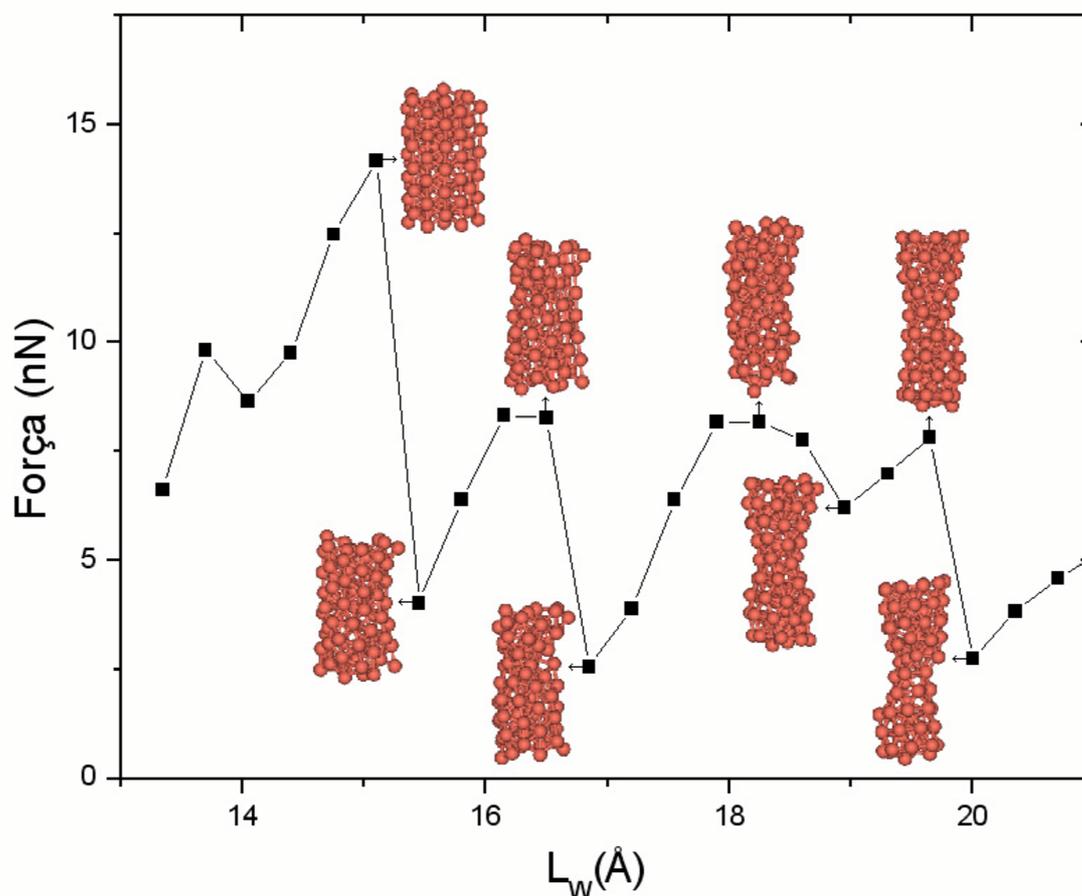


Figura 4.17: Primeira etapa da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [110].

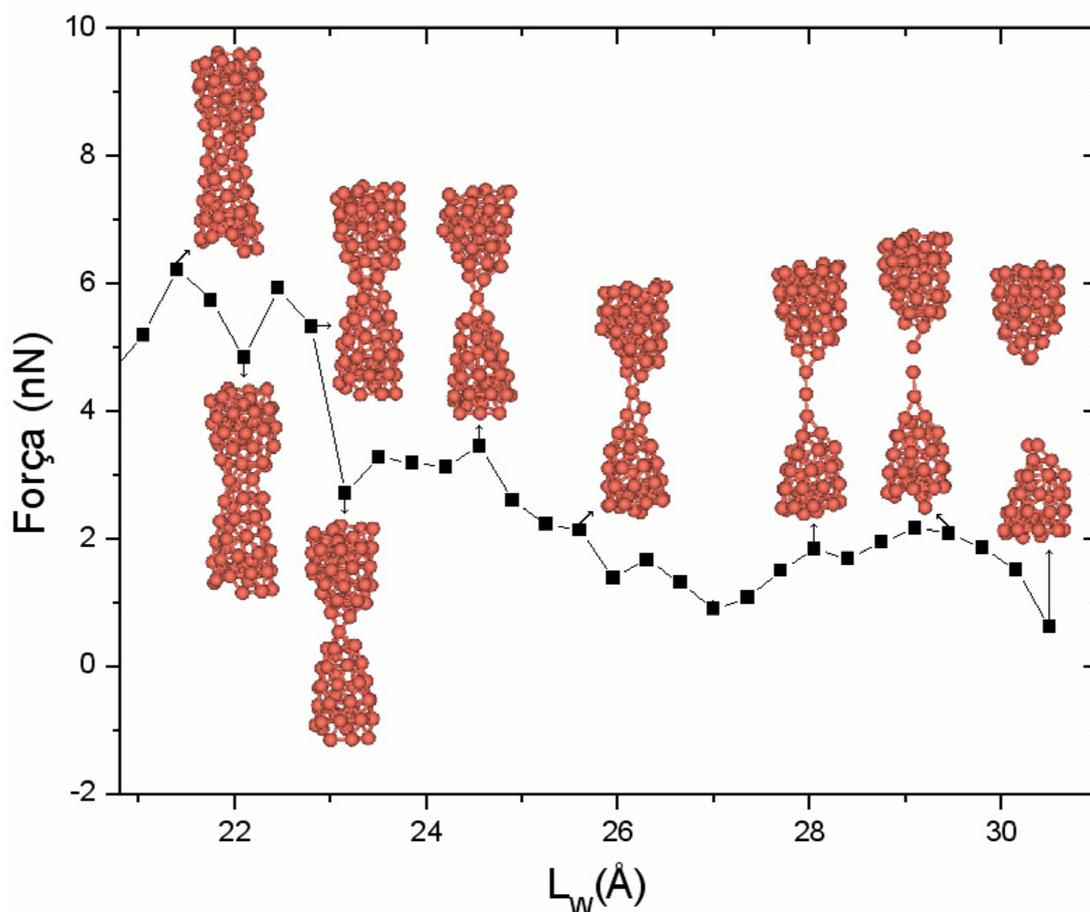


Figura 4.18: Etapa final da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [110] até a ruptura em $L_W = 30,50$ Å.

O primeiro fato interessante a ser constatado é o pico de aproximadamente 14,2 nN em $L_W = 15,10$ Å (quando a estrutura relaxa totalmente) que corresponde a maior força sustentada por um nanofio neste trabalho até então, sendo inclusive maior do que as maiores forças sustentadas pelos nanofios de parede única de cobre e ouro antes do primeiro rearranjo estrutural. Este fato é facilmente explicável já que este nanofio tem também a maior seção transversal entre todos os nanofios estudados. A cadeia linear atômica formada é de três átomos e, além disso, podemos observar que nenhuma das pontas formadas expõem planos (111), portanto evoluíram de forma diferente do que observamos até agora. E finalmente, podemos observar que pouco antes de se romper, as forças sustentadas apresentam um comportamento totalmente diferente do que obtemos até então: temos uma relaxação suave e aparentemente a partir de $L_W = 27,00$ Å, não observamos mais o comportamento dente-de-serra característico deste tipo de evolução. Entretanto, mesmo com este comportamento distinto, obtemos que a força sustentada por este nanofio antes da ruptura está em torno de 1,5 nN, resultado que está em plena concordância com as demais simulações. Este nanofio é predominantemente *rod-like*, como pode ser observado nas Figs. 4.17

e 4.18. Este resultado está em concordância com a experiência que afirma (Fig. 1.7) ter obtido uma estrutura com esta mesma geometria [9].

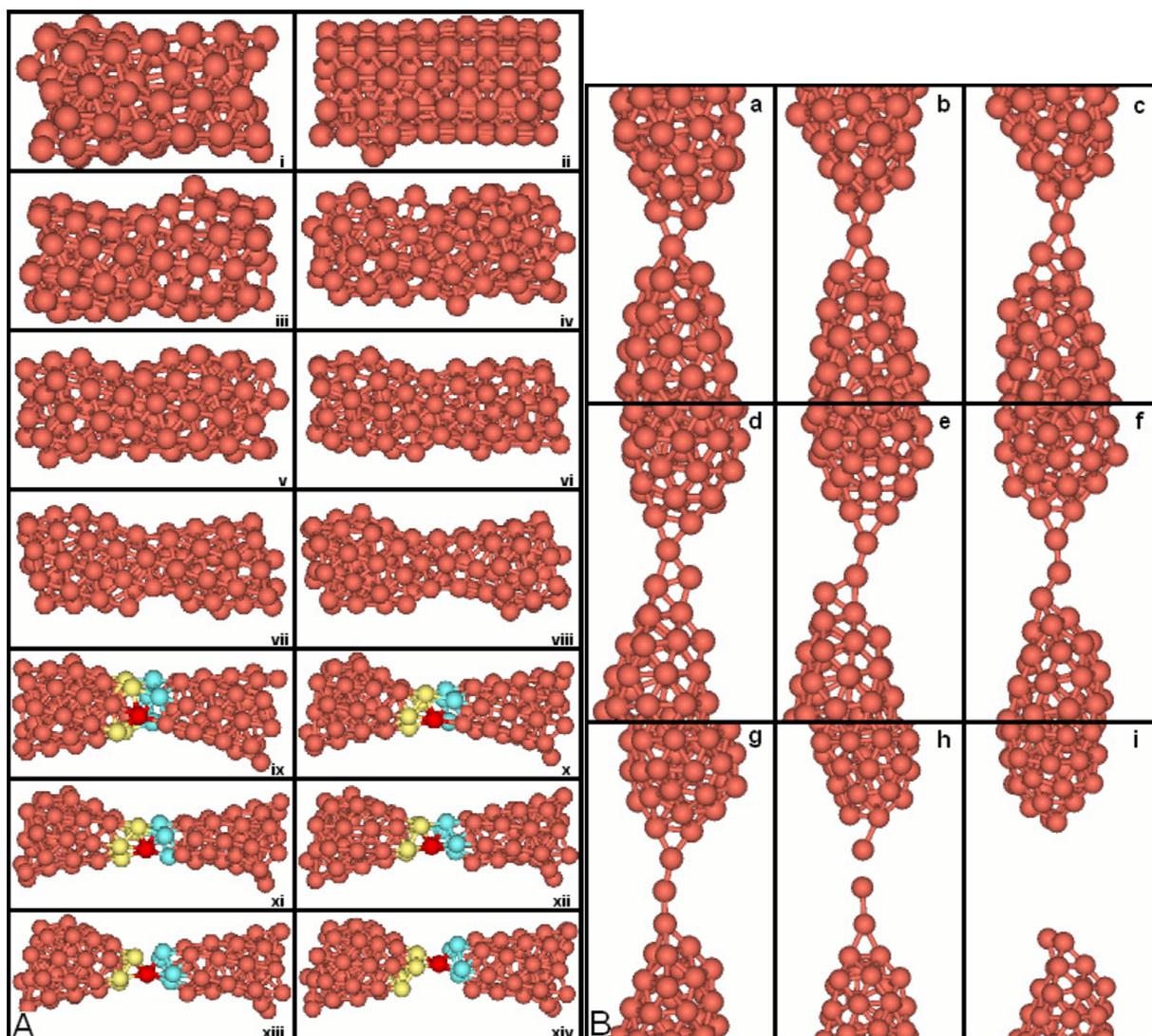


Figura 4.19: (A) Nanofio de cobre alongado na direção [110]: Em (i), temos a relaxação inicial, em (ii) relaxação total da estrutura, surgimento do defeito em (ix) e constrição de um átomo em $L_W = 22,80 \text{ \AA}$ (xiv). (B) Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (h) do nanofio de cobre alongado na direção [110]. Em (i) temos a retração das pontas.

Na Fig. 4.19, podemos ver em maiores detalhes a formação do defeito evoluindo até a constrição de um átomo. Em (A), temos a relaxação inicial em (i), onde podemos ver que a estrutura não está completamente relaxada, já em (ii) obtemos uma superfície com empacotamento fechado, semelhante aos nanofios alongados na direção [111] com um pequeno defeito que desaparecerá no próximo *annealing*. A partir de (iii) até (viii) observamos um alongamento estrutural que faz com que a secção transversal diminua de forma desigual no meio em relação ao restante do nanofio, fazendo com que a geometria

estrutural do nanofio pareça um haltere. Em (ix), temos o início da formação do defeito: os átomos em amarelo compõem a ponta esquerda, em azul a ponta direita e o átomo em vermelho é o átomo da constrição. A evolução das pontas pode ser vista de (x) até (xiii) com a constrição de um átomo. Em (xiv), temos outro detalhe da constrição de um átomo. É interessante notar que neste nanofio, o defeito não evolui para uma estrutura semelhante a uma ponte como descrita acima para os outros nanofios alongados na direção [111]. Já em (B), podemos observar a constrição de um átomo de (a) a (c). A partir de (d) até (f), observamos que a ponta de cima é mais estável que a de baixo, ou seja, a ponta de baixo cede a tensão para construir a cadeia atômica linear. Em (g) temos a cadeia atômica linear formada com três átomos. O nanofio se rompe em (h) correspondendo a $L_W = 29,10 \text{ \AA}$. Finalmente em (i), temos a retração das pontas. A estrutura da ponta superior é formada por planos com 1/2/6/8 átomos (cadeia atômica linear para cima) enquanto a ponta inferior é dada por 1/2/6/6 (cadeia atômica linear para baixo). Em ambas as pontas podemos observar uma estrutura levemente espiralada.

4.2.5 Nanofio de Au alongado na direção [110]

O nanofio de ouro alongado na direção [110] apresentou uma evolução estrutural bem interessante e muito distinta do que foi observado até agora. Primeiramente, este nanofio evoluiu para uma estrutura oca espiralada que ao ceder a tensão abriu a sua superfície expondo uma fita (111) semelhante ao que foi obtido no nanofio de cobre com empacotamento AB. Em seguida, observamos que uma das pontas ficou totalmente plana e a outra ponta continuou com uma geometria espiralada até a ruptura do nanofio. As pontas formadas são muito instáveis, portanto ambas as pontas contribuíram com vários átomos para a cadeia atômica linear que foi constituída por até oito átomos, sendo a maior cadeia linear de átomos obtida neste trabalho. Nos parágrafos seguintes, explicamos com maiores detalhes estes resultados.

A partir das forças sustentadas pelo nanofio de ouro alongado na direção [110] na Fig. 4.20, podemos observar um pico de 12,15 nN em $L_W = 17,20 \text{ \AA}$ durante o processo de relaxação total da estrutura. Assim como no caso do nanofio de cobre, a explicação é atribuída ao tamanho da secção transversal desta estrutura que é muito maior do que comparada aos demais nanofios. Entretanto, este pico ainda foi menor do que o observado para o nanofio de cobre, sugerindo novamente que a resistência à tensão dos nanofios de cobre é maior do que no ouro. Ainda na Fig. 4.20 podemos observar que este nanofio relaxa para uma estrutura com empacotamento fechado. Nesta primeira etapa da evolução e até a ruptura (Fig. 4.21 e 4.22), as forças sustentadas apresentam comportamento dente-de-serra tal como o nanofio de ouro alongado na direção [111]. Não observamos nenhuma relaxação suave tal como foi observado no nanofio de cobre alongado nesta mesma direção durante a formação da cadeia atômica linear.

Em relação a geometria, este nanofio é *rod-like* e evolui para uma estrutura espiralada. Quando cede à tensão, a ponta superior torna-se planar expondo planos (111) (Figs. 4.21 e 4.22) semelhante ao nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB, chegando a ter mais de vinte átomos ou quase um quarto da estrutura do nanofio. Já na ponta inferior (Figs. 4.21 e 4.22) observamos a

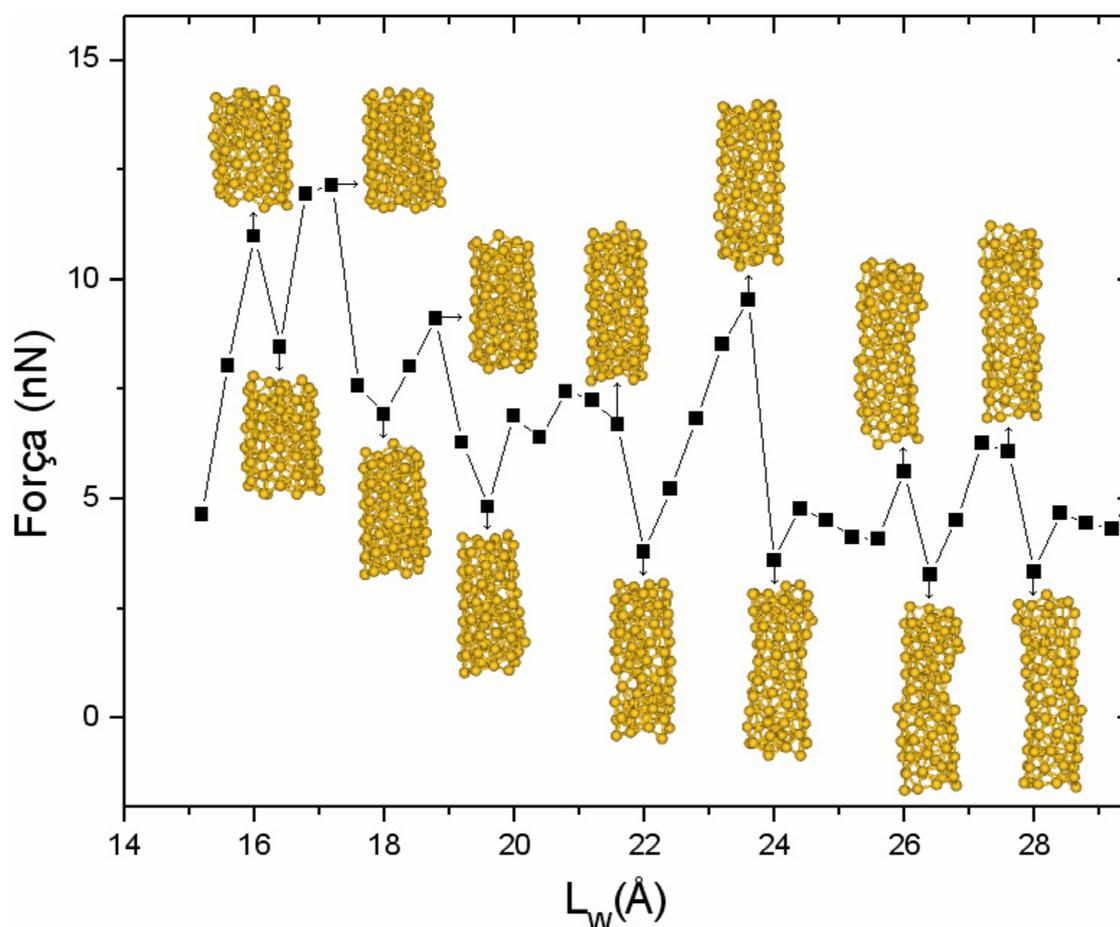


Figura 4.20: Primeira etapa da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110].

estrutura espiralada, observada inicialmente em todo o nanofio. É exatamente esta estrutura espiralada a principal novidade deste nanofio em relação aos demais. Podemos observá-la mais claramente através da Fig. 4.23 que mostra a formação da estrutura espiralada de um ponto de vista mais favorável. Esta estrutura espiralada torna este nanofio muito interessante, já que confirma a existência de estruturas malucas (*weird structures*) em nanofios metálicos [72], além de estar em concordância com evidências experimentais observadas em ouro [70] e platina [71] através de imagens de HRTEM como pode ser observado na Fig. 4.24. Ainda nos trabalhos experimentais, observa-se que estas estruturas espiraladas ocorrem em nanofios de múltiplas camadas, os quais a medida que são alongados tornam-se nanofios de parede única. Este resultado também é verificado no nosso trabalho, pois na Fig. 4.23 a medida que o nanofio fica espiralado, os átomos do interior do nanofio migram para a superfície tornando-o oco ou de parede única. A partir do momento que o nanofio fica totalmente oco, ele cede a tensão abrindo sua superfície e finalmente a ponta superior torna-se plana expondo planos (111) e a outra mantém a geometria espiralada. A forma como este nanofio oco cede a tensão acontece de forma distinta do que foi

observado para os nanofios ocios mostrados anteriormente. Ao invés da superfície do nanofio não conseguir se auto-sustentar e evoluir para uma estrutura não oca, ela abriu criando vários defeitos na superfície do nanofio (como se estivesse sendo rasgada) que fizeram com que as duas pontas evoluíssem de formas diferentes.

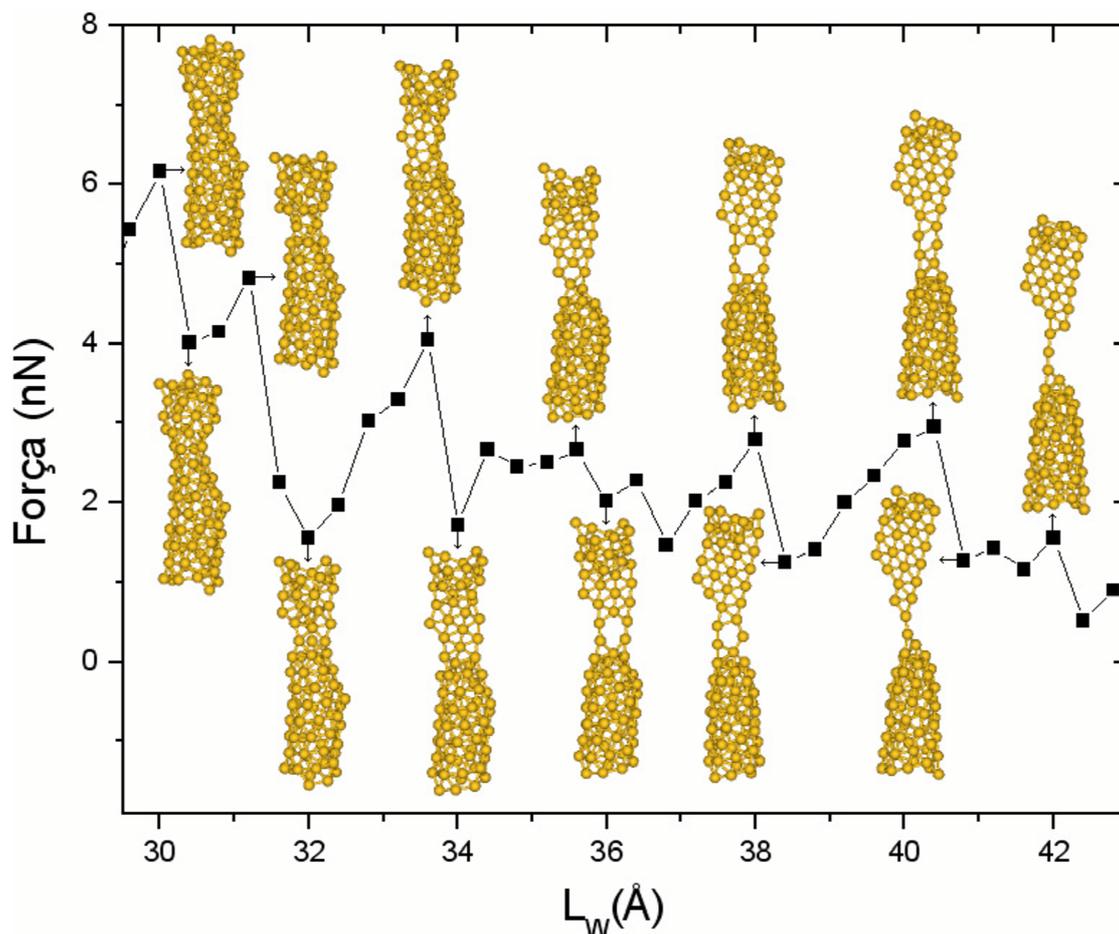


Figura 4.21: Etapa intermediária da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110].

Ambas as pontas contribuíram com átomos não atingindo nenhuma configuração estável na qual fosse mais favorável romper o nanofio a colocar mais átomos na cadeia. Este fato contribuiu para a formação da maior cadeia atômica linear com oito átomos. Ao observarmos mais atentamente a estrutura das duas pontas, podemos ver que este comportamento é facilmente explicável, pois embora a ponta inferior seja espiralada, trata-se de uma estrutura planar assim como a outra ponta. Portanto, como as duas pontas têm estruturas semelhantes não estáveis, ambas foram cedendo átomos a cadeia atômica linear. A partir de $L_W = 50,80 \text{ \AA}$ a ponta espiralada torna-se finalmente estável e simétrica com um átomo ligado a outros três átomos favorecendo a ruptura do nanofio. A força anterior a ruptura é de aproximadamente 1,50 nN em concordância com os demais resultados.

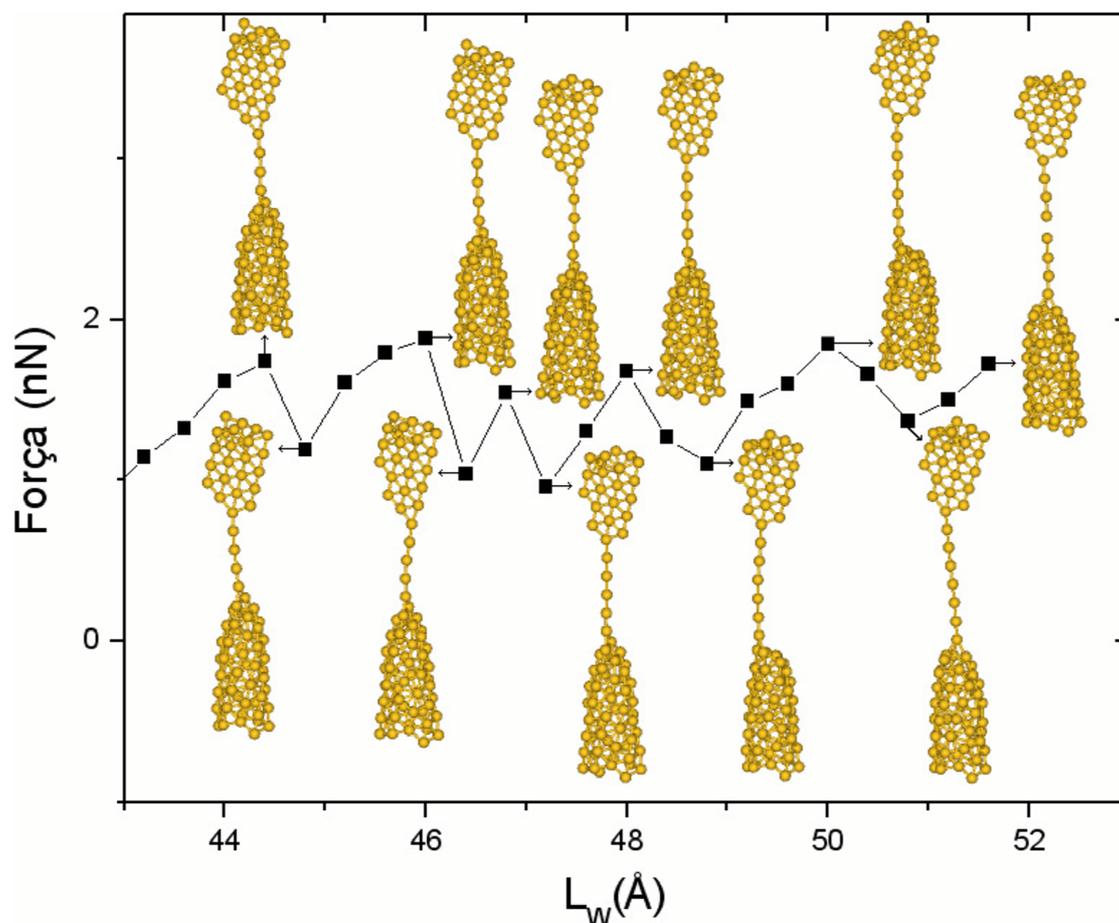


Figura 4.22: Etapa final da evolução da força sustentada pelo nanofio de ouro alongado na direção [110] até a ruptura em $L_W = 51,60 \text{ \AA}$.

Para entender o processo de espiralamento da estrutura, na Fig. 4.23 abaixo temos diferentes estágios da simulação sob um ponto de vista mais favorável para acompanhar a evolução do espiralamento. Em (1), temos a estrutura inicial. Já em (2), temos o nanofio após a relaxação inicial, sendo que em (3) ainda no início da evolução ($L_W = 16,00 \text{ \AA}$), já observamos uma leve tendência ao espiralamento. Em seguida, temos que em (4) com $L_W = 17,60 \text{ \AA}$, observamos no início um leve achatamento que diminui a seção transversal do nanofio e uma aparente perda de espiralamento. No (5) com $L_W = 17,60 \text{ \AA}$ ainda, temos um aumento do tamanho da seção transversal e novamente observamos o espiralamento da estrutura. Este processo de achatamento e aumento da seção transversal acontece diversas vezes ao longo da evolução e pode ser explicado facilmente se entendermos que diversos átomos do interior do nanofio estão se dirigindo para a superfície. Ao compararmos de (2) até (5) esta perda de átomos do interior não fica evidente, mas ao compararmos (2) e (20) observamos que a estrutura ficou progressivamente oca. Em (6) com $L_W = 18,80 \text{ \AA}$ observamos novamente uma diminuição da seção transversal e aparente perda do espiralamento, seguido pelo processo contrário em (7) e (8) com $L_W = 19,20 \text{ \AA}$ para ambos. Observamos

novamente este processo de (9) até (12). A partir de (13) em $L_W = 25,20 \text{ \AA}$ até (17) correspondendo a $L_W = 28,80 \text{ \AA}$ observamos uma forte migração de átomos do interior para a superfície culminando em (18) com um único átomo (em vermelho) no interior do nanofio. Outra coisa interessante que podemos observar foi a diminuição do número de átomos por espira ao longo da elongação do nanofio. Em (2) temos em torno de doze átomos e já em (18) este número caiu para apenas oito átomos por espira. Finalmente, em (19) com $L_W = 28,80 \text{ \AA}$ ainda, temos o nanofio sob outra perspectiva mostrando o último átomo do interior do nanofio (em vermelho) que finalmente em (20) com $L_W = 31,60 \text{ \AA}$ migra para a superfície, tornando a estrutura totalmente oca.

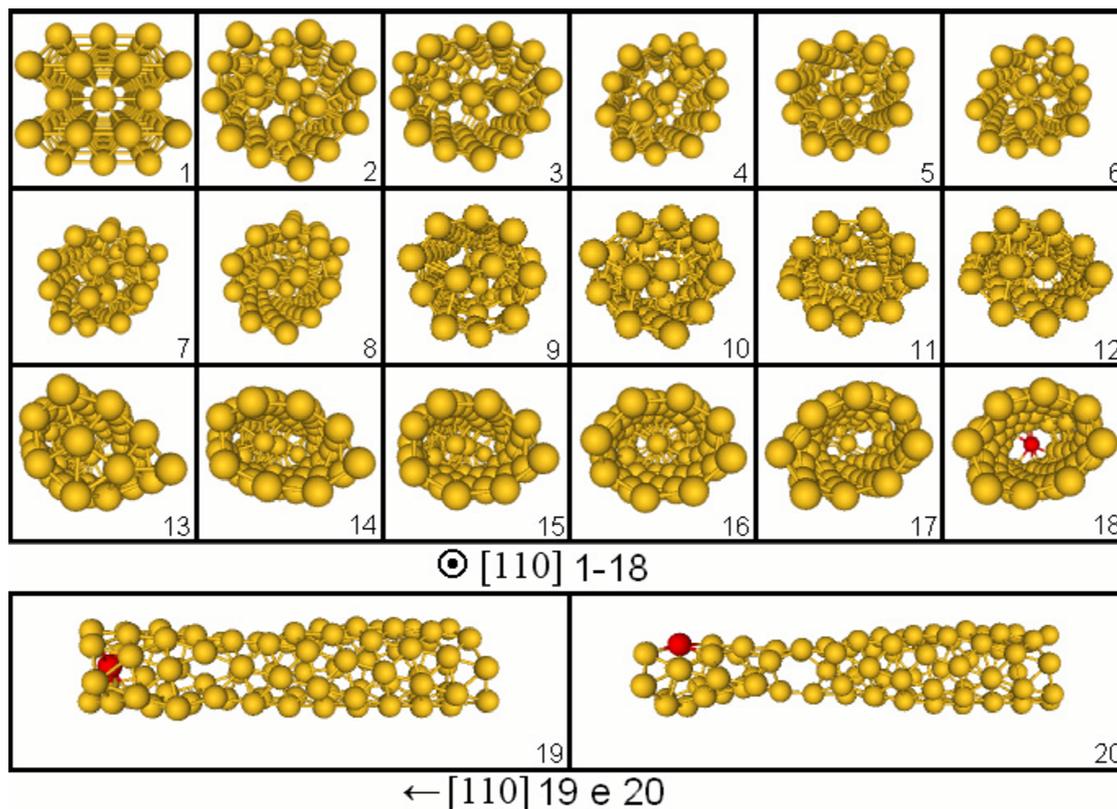


Figura 4.23: Evolução do espiralamento do nanofio de ouro elongado na direção $[110]$ sob duas diferentes perspectivas de (1) a (18) e em (19) e (20).

A seguir apresentamos na Fig. 4.24 imagens de HRTEM [70], que mostram um nanofio de ouro de múltiplas camadas com geometria helicoidal. A medida que a estrutura é elongada observa-se uma tendência a formação de um nanofio de parede única, devido a migração de átomos do interior do nanofio para a superfície. Ao compararmos as Figs. 4.23 e 4.24 é notável a semelhança entre a simulação com as imagens obtida experimentalmente. No entanto, há uma diferença evidente entre a geometria estrutural da seção transversal do nanofio em relação a direção de elongação no que tange a forma geométrica das espiras. Nas simulações observamos uma forma elíptica, enquanto a experiência sugere uma forma totalmente circular. Podemos explicar esta diferença, se observarmos que em uma das pontas temos

uma estrutura planar com mais de vinte átomos que exerce influência na outra ponta espiralada através da condição periódica de contorno. Esta estrutura planar favoreceria um achatamento transversal da estrutura espiralada, principalmente se observamos que este achatamento acontece na mesma direção normal ao plano da estrutura planar. Esta constatação fica ainda mais evidente se observarmos que pequenas rotações na estrutura planar, principalmente na sua formação, influenciaram na forma do achatamento na seção transversal da ponta espiralada ao longo da evolução dinâmica deste nanofio.

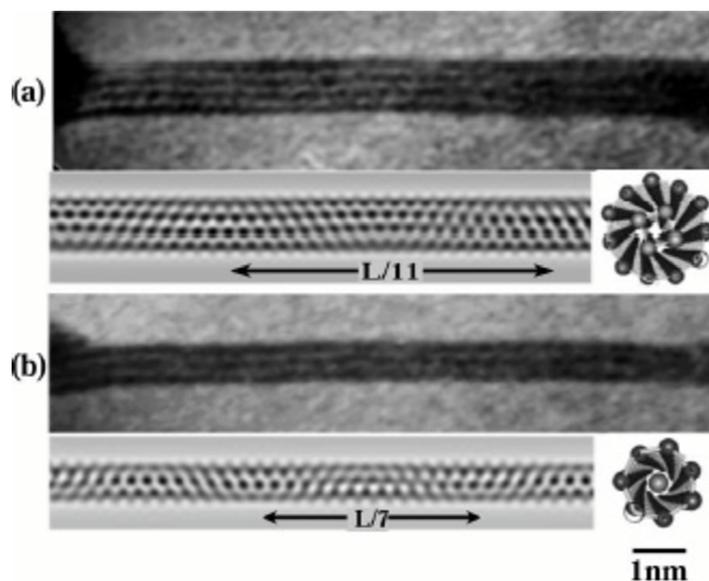


Figura 4.24: Imagens de um nanofio de ouro helicoidal de múltiplas camadas feita por HRTEM [70]. Em (a) temos 11 e 4 átomos por camada e em (b) temos 7 e 1 átomos respectivamente.

Em seguida, temos a formação do defeito que levou a constrição de um átomo. Na realidade, foi uma série de defeitos que ocorreram quando o nanofio estava praticamente oco e a resposta a tensão aconteceu quando a estrutura abriu e, conseqüentemente, se formou a estrutura planar. Na Fig. 4.25 abaixo podemos ver em maiores detalhes este processo. Em (i) temos a relaxação inicial da estrutura, já em (ii) temos a estrutura após algumas elongações e finalmente em (iii) temos a estrutura com empacotamento fechado. Já em (iv), temos a estrutura praticamente oca e a medida que cede a tensão, sua superfície se abre em (v) e começa a expor sua superfície (vi). A partir de (vii) até (x) temos que a ponta a esquerda torna-se cada vez mais plana enquanto a da direita mantém a estrutura espiralada inicial. Já em (xi), selecionamos os átomos vizinhos à esquerda (amarelo) e à direita (azul) ao átomo da constrição (em vermelho). Em seguida, observamos em (xii) a formação de duas pequenas cadeias atômicas lineares, que se aproximam em (xiii) em consequência do achatamento da seção transversal da estrutura espiralada a direita. Finalmente, em (xiv) temos uma estrutura pentagonal com três átomos em amarelo, um vermelho e outro azul, em (xv) esta estrutura pentagonal torna-se uma pequena ponte tal como descrita acima para outros nanofios que evolui para a constrição de um átomo em (xvi).

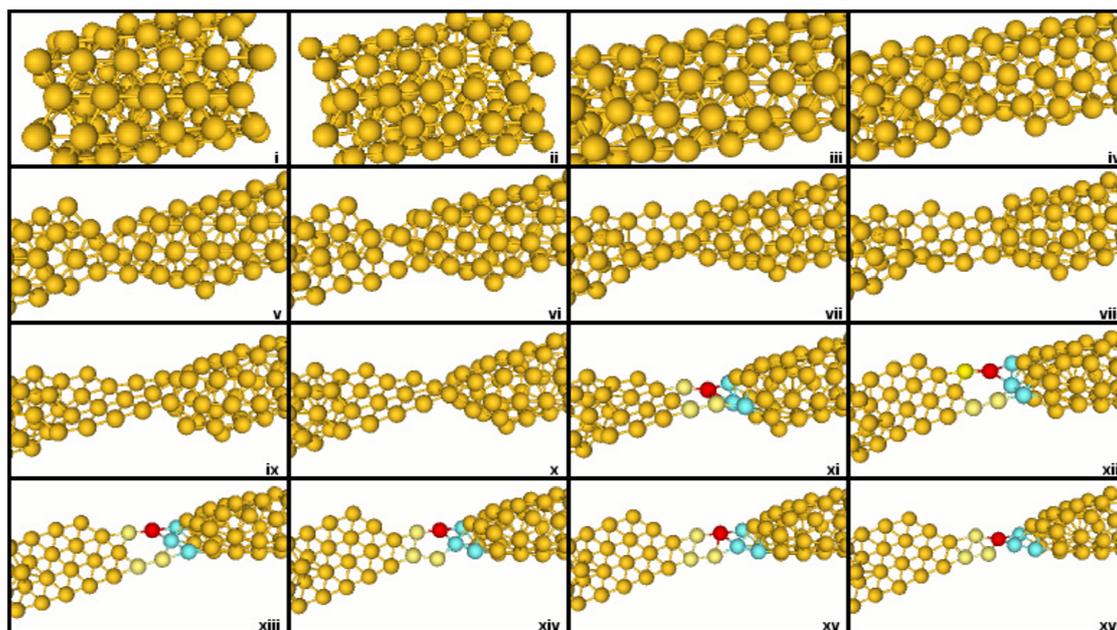


Figura 4.25: Nanofio de ouro alongado na direção [110]: Relaxação inicial (i), surgimento dos primeiros defeitos estruturais em aproximadamente $L_W = 26,80 \text{ \AA}$ (iv) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 40,40 \text{ \AA}$ (xvi).

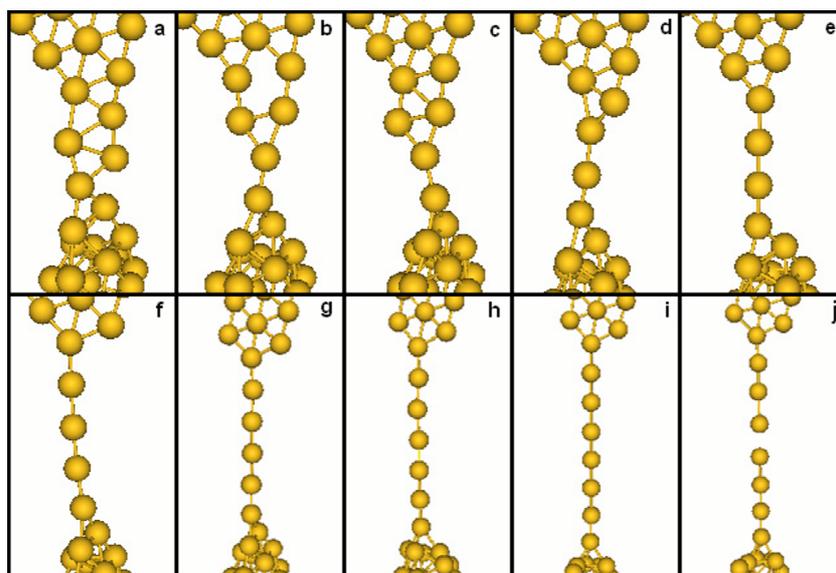


Figura 4.26: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura do nanofio de ouro alongado na direção [110] em (j).

Na Fig. 4.26 temos o detalhe da ponta do nanofio a partir da constrição de um átomo até a ruptura do nanofio. Em (a), temos a constrição de um átomo onde podemos ver em maiores detalhes a estrutura semelhante a uma ponte descrita acima. Na sequência, temos uma cadeia atômica linear com dois átomos

em (b) e (c), com três e quatro átomos respectivamente em (d) e (e) evoluindo para cinco e seis átomos em (f) e (g) respectivamente. Em (h) já com sete átomos, a tensão no nanofio aumenta devido a formação de uma ponta estável e simétrica (inferior), mas mesmo assim em (i) temos mais um átomo acrescentado a cadeia atômica linear que subitamente se rompe em (j).

Concluindo, é razoável supor que nanofios alongados na direção [110] apresentam maior probabilidade de se desenvolver em uma configuração espiralada. Podemos concluir isto também para o cobre alongado nesta mesma direção, na qual obtemos uma geometria levemente espiralada em uma das pontas, ainda que de forma muito mais sutil do que no ouro.

4.2.6 Nanofio de Cu alongado na direção [100]

A última simulação feita se refere ao nanofio de cobre alongado na direção [100]. Este nanofio não apresentou maiores novidades em relação as demais simulações.

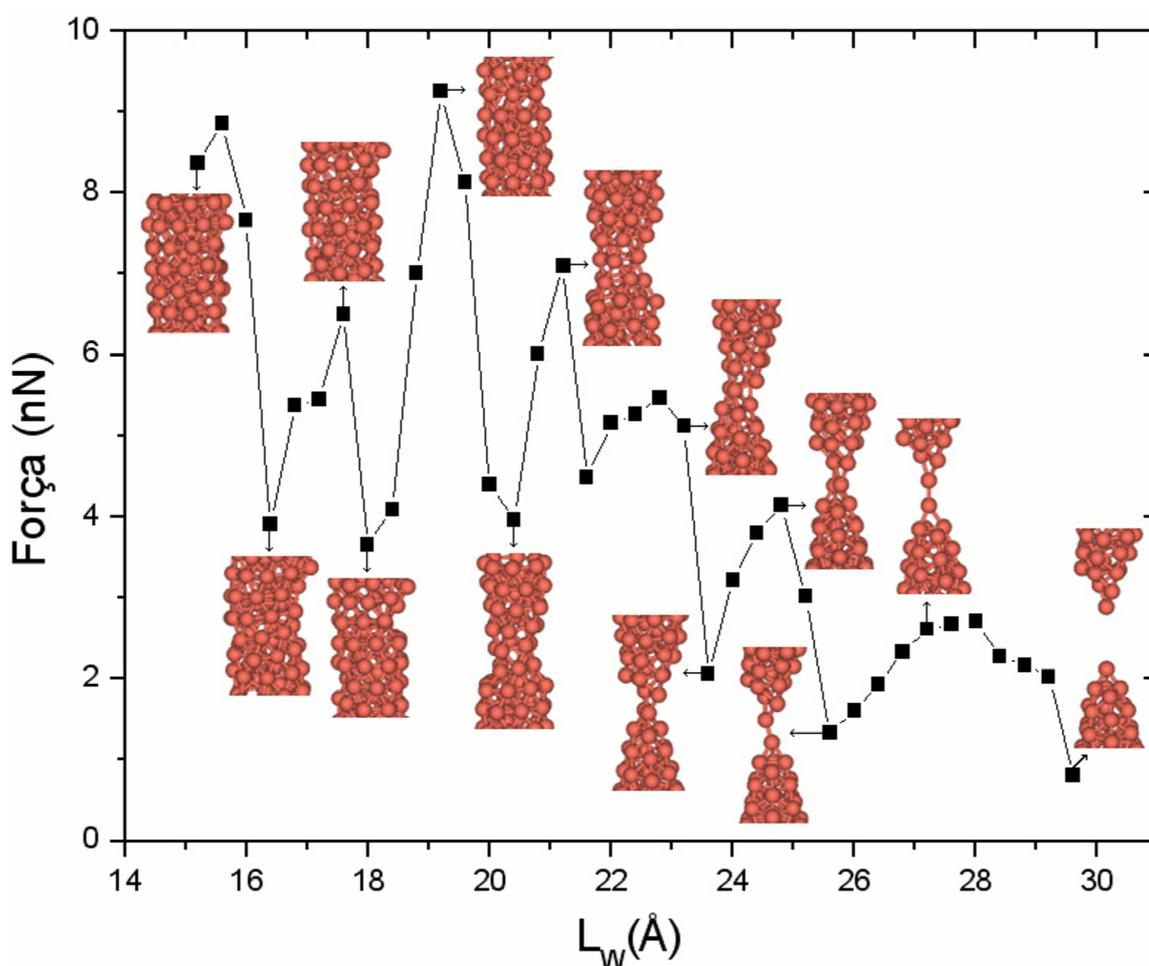


Figura 4.27: Evolução da força sustentada pelo nanofio de cobre alongado na direção [100] até a ruptura em $L_W = 29,60 \text{ \AA}$.

Na Fig. 4.27, temos as forças sustentadas e a evolução estrutural deste nanofio. Primeiro, podemos observar que este nanofio forma uma superfície com empacotamento fechado após o primeiro *annealing*, similar ao que observamos nos nanofios de ouro e cobre alongados na direção [111], mas com pequenos defeitos. Em segundo lugar, vemos que nenhuma das pontas formadas expõe uma superfície (111), ou seja, evoluíram de forma semelhante ao nanofio de cobre alongado na direção [110] ou as pontas dos nanofios de ouro alongados na direção [111], no entanto com geometrias diferentes. Assim como no nanofio alongado na direção [110], o defeito não evolui para uma estrutura com três átomos ligada a outra estrutura idêntica por dois átomos, semelhante a uma ponte, como observado nos nanofios alongados na direção [111]. Podemos observar também que, de forma semelhante aos nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111], observamos uma forte tendência a constituição de uma estrutura bi-piramidal próximo a formação da cadeia atômica linear, no entanto no início da evolução temos uma estrutura *rod-like*. Este resultado está em plena concordância com as imagens de HRTEM [9] da Fig. 1.7 (à direita), onde em (a) mostra uma estrutura *rod-like* que evolui para (b) uma estrutura bi-piramidal. Por último, assim como no nanofio de cobre alongado na direção [110], a evolução da cadeia atômica linear a partir de $L_W = 25, 60 \text{ \AA}$ aproximadamente, não apresentou comportamento dente-de-serra característico deste tipo de evolução. No entanto, a força sustentada anterior a ruptura foi de aproximadamente 2,0 nN resultado que está em concordância com as demais simulações.

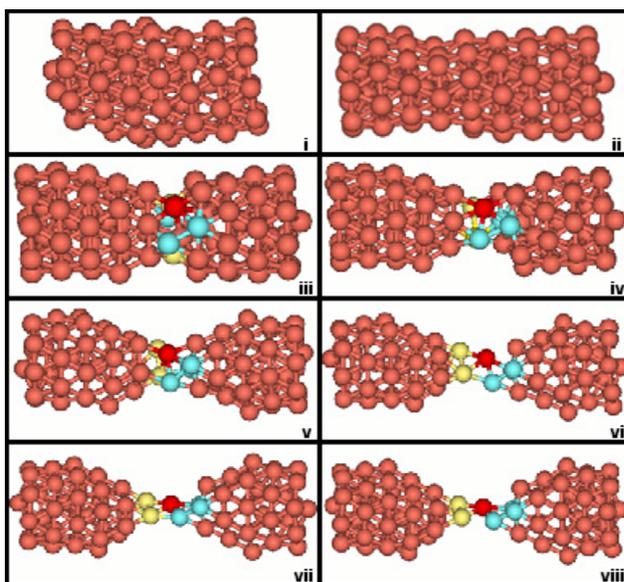


Figura 4.28: Nanofio de cobre alongado na direção [100]: Relaxação inicial (i), surgimento do defeito em aproximadamente $L_W = 18, 80 \text{ \AA}$ (ii) até a formação da constrição de um átomo em $L_W = 25, 20 \text{ \AA}$ (viii).

Na Fig. 4.28, podemos ver em maiores detalhes a formação do defeito evoluindo até a constrição de um átomo. Em (i) temos a relaxação inicial e (ii) temos a formação do defeito. É interessante notar que a formação do defeito inicial que leva a constrição corresponde a um pico na Fig. 4.27 de 9,2 nN que é a

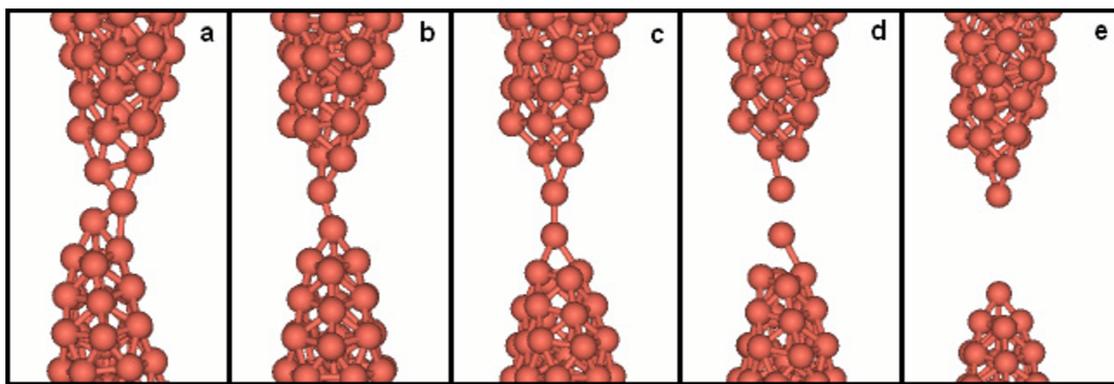


Figura 4.29: Constrição de um átomo em (a) até a ruptura em (d) do nanofio de cobre alongado na direção [100]. Já em (e) temos a retração das pontas.

maior força sustentada pelo nanofio. A partir de (iii) até (v), observamos que a ponta esquerda e direita do nanofio evoluem de forma muito parecida. Em vermelho, temos o átomo da constrição, em amarelo os vizinhos da constrição à esquerda e em azul, os vizinhos à direita. Em (vi), vemos uma pequena ponta tal como descrita para outras simulações do cobre acima. Em (vii), esta ponte rotaciona levemente e finalmente temos em (viii), a constrição de um átomo. Já na Fig. 4.29, temos a formação de uma cadeia atômica linear muito curta, ou seja, este nanofio formou a menor cadeia atômica linear com apenas dois átomos. Embora aparentemente a ponta superior seja muito parecida com a inferior, observamos que a primeira é formada por 1/2/5/7 átomos (cadeia atômica linear para cima) enquanto, a segunda é dada por 1/4/6/8 átomos (cadeia atômica linear para baixo). A última seção deste capítulo é dedicada a discutir as distâncias interatômicas encontradas antes da ruptura.

4.3 Distâncias interatômicas

Nos dois capítulos anteriores, explicamos que a formulação *Tight-Binding* utiliza uma forma analítica dos parâmetros extensíveis a vários tipos de estruturas e para diferentes parâmetros de rede o que constitui uma vantagem do método, já que é possível estudar estruturas fora do sólido volumétrico, ou no nosso caso, cadeias atômicas lineares em nanofios.

Na parametrização usada temos que para uma estrutura cúbica de face centrada o parâmetro de rede pode variar de $4.65 a_0$ até $7.83 a_0$ e $4.93 a_0$ até $8.04 a_0$ para o ouro [60], onde a_0 corresponde ao raio de Bohr. Reescrevendo em termo das distâncias interatômicas médias (em Å), temos: 1,74 Å até 2,93 Å para o cobre e 2,06 Å até 3,01 Å para o ouro. As estruturas iniciais do cobre e ouro foram feitas considerando o parâmetro de rede do sólido volumétrico, logo as distâncias médias nestas estruturas são de aproximadamente 2,55 Å e 2,88 Å respectivamente para cobre e ouro. Após a relaxação inicial não observamos alterações significantes nas distâncias médias de todas as estruturas, que pudessem estar muito abaixo das distâncias mínimas permitidas pela parametrização de ambos os materiais. A partir

do *annealing* inicial a tendência é que a distância entre átomos cresça a medida que o nanofio está sendo alongado. Seguindo este raciocínio, a distância interatômica máxima acontece muito próxima a ruptura entre átomos da cadeia atômica linear.

Na Fig. 4.30, temos as distâncias interatômicas antes da ruptura para o cobre, onde podemos observar que a distância interatômica máxima encontrada para o cobre foi de 2,69 Å, que está 8% abaixo do limite máximo permitido pela parametrização. Ainda com relação a esta figura cabe uma observação: neste trabalho, apresentamos somente uma simulação do nanofio de cobre formado por planos fcc (111) com empacotamento AB, no entanto foram feitas duas simulações desta estrutura (a segunda com uma distância entre planos ligeiramente diferente). Nesta segunda simulação, obtemos uma ponta inferior expondo somente uma estrutura planar hexagonal, semelhante ao que ocorreu nos nanofios de cobre alongados na direção [111] (não-oco) e de parede única. Esta foi a única diferença significativa comparada a primeira simulação apresentada aqui.

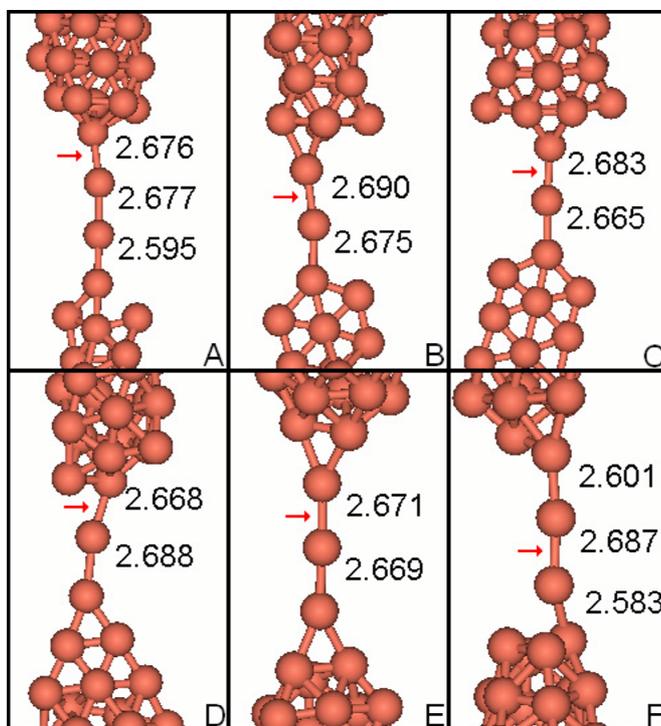


Figura 4.30: Distâncias interatômicas antes da ruptura para o cobre alongado na direção: (A) [111], (B) [111] (nanofio de parede única), (C) e (D) ambos formado por planos fcc (111) com empacotamento AB, (E) [110] e (F) [100]. As setas em vermelho referem-se as ligações onde ocorreram as rupturas.

Na Fig. 4.31, temos as distâncias interatômicas antes da ruptura para o ouro. No caso do ouro, temos uma distância sutilmente acima do máximo permitido: 3,05 Å ou 1% acima. Entretanto, como nesta ligação ocorrerá a ruptura logo a seguir, esta diferença torna-se insignificante, não comprometendo os resultados da simulação.

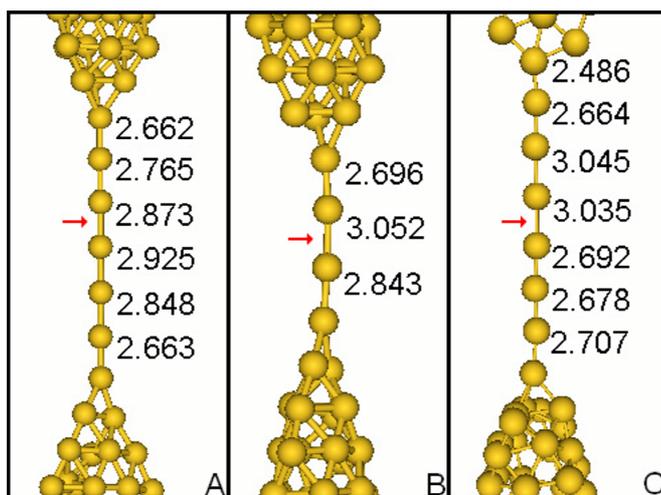


Figura 4.31: Distâncias interatômicas antes da ruptura para o ouro alongado na direção: (A) [111], (B) [111] (nanofio de parede única) e (C) [110]. As setas em vermelho correspondem as rupturas.

E por último, podemos observar ainda que as distâncias médias das cadeias atômicas lineares para cobre e ouro estão 4% e 2% acima do sólido volumétrico respectivamente. Já as maiores distâncias estão em torno de 5% para cobre e 6% para ouro acima do sólido volumétrico.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

"One thing I have learned in a long life: that all our science, measured against reality, is primitive and childlike and yet it is the most precious thing we have." *Albert Einstein*

Apresentamos neste trabalho simulações realísticas de nanofios de cobre e ouro alongados em diferentes direções cristalográficas. No caso do cobre os nanofios foram alongados nas direções [111], [110] e [100] e já no caso do ouro, os nanofios foram alongados nas direções [111] e [110]. Observamos estritamente propriedades mecânicas dos nanofios, organizando a apresentação dos resultados de cada simulação por forças sustentadas junto a evolução dinâmica em arranjos estruturais significativos que são representativos desta evolução, a formação dos defeitos estruturais nas estruturas relaxadas que levam a constrição de um átomo, a formação das pontas e cadeias atômicas lineares. Abaixo, temos uma tabela mostrando resumidamente os resultados gerais de todas as simulação, na qual a grandeza T representa o tempo total de simulação, F a força antes da ruptura e CAL corresponde ao número de átomos da cadeia atômica linear.

Além dos nanofios citados acima, fizemos mais duas simulações a fim de entender a influência dos átomos do interior do nanofio na formação do defeito na estrutura inicialmente relaxada. Produzimos um nanofio oco (ou de parede única) e comparamos a tensão sustentada pelos átomos nas duas configurações. Concluimos que a ausência destes átomos contribui de forma significativa para o aumento da resistência à deformação, entretanto quando esta nova configuração cede à tensão, a mudança estrutural é muito mais significativa. Através desta simulação, ficou evidente a influência dos átomos do interior do nanofio na formação do defeito estrutural, já que nesta segunda situação o aparecimento do defeito foi totalmente diferente do primeiro caso não-oco.

Dentre as características gerais inerentes aos nanofios de cobre e ouro podemos apontar uma forte tendência de migração dos átomos do interior para a superfície, o que pode provocar desde o aparecimento dos primeiros defeitos estruturais na estrutura relaxada ou pode contribuir para que ao longo da evolução,

o nanofio fique totalmente oco. Este comportamento pode ser explicado se entendermos que tanto o cobre quanto o ouro, tem uma forte tendência a expor planos (111) fazendo com que sua superfície tenha empacotamento fechado similar ao que acontece em nanotubos de carbono.

Elemento	Direção	T (ps)	F (nN)	CAL	Estrutura (HRTEM)	Estrutura (Simulação)
Cu	[111]	83	1,6	4	bi-piramidal	<i>rod-like</i> e bi-piramidal
	[111] oco	69	-	3	-	-
	(111) AB	101	2,1	3	-	-
	[110]	260	1,5	3	<i>rod-like</i>	<i>rod-like</i>
	[100]	78	2,0	2	<i>rod-like</i>	<i>rod-like</i> e bi-piramidal
Au	[111]	131	2,0	7	bi-piramidal	<i>rod-like</i> e bi-piramidal
	[111] oco	78	-	4	-	-
	[110]	281	1,5	8	<i>rod-like</i>	<i>rod-like</i>

Tabela 5.1: Resultados gerais de todas as simulações deste trabalho.

Vários resultados obtidos através das simulações estão em concordância com a experiência, por exemplo: o comportamento dente-de-serra das forças sustentadas pelos nanofios, a ordem de grandeza destas forças e a observação de cadeias atômicas lineares muito menores no cobre em relação ao ouro. Observamos que a formação da cadeia atômica linear depende da competição entre sustentar a tensão ou promover uma reestruturação pela inclusão de um átomo vindo da ponta. Em outras palavras, a formação da cadeia atômica linear acontece quando é mais fácil colocar átomos das extremidades do nanofio a romper a cadeia.

Observamos também estruturas malucas (*weird structures*) em uma de nossas nossas simulações e comparamos a semelhança estrutural entre nossos nanofios e as imagens de HRTEM, tendo ambos boa concordância com a experiência. Todos estes resultados são indicações de que o método TBMD é adequado para este tipo de estudo, ajudando a interpretar alguns resultados experimentais e até prever novos comportamentos.

A constatação de que nanofios de cobre formam cadeias atômicas lineares, abre novas possibilidades de estudo através da incorporação de impurezas as cadeias atômicas lineares. Um exemplo motivador é o caso do ouro, no qual um trabalho teórico [73] e outro experimental [74] demonstraram a possibilidade de se produzir cadeias atômicas lineares maiores em nanofios de ouro através da incorporação de oxigênio às pontas. Alguns resultados preliminares afirmam que este recurso poderia ser utilizado em nanofios de cobre, o que poderia viabilizar sua utilização tecnológica para a produção de nanocontatos

(e consequentemente nanodispositivos) tornando-o uma alternativa ao ouro.

Outro forte motivo para se estudar impurezas em nanofios de cobre, é que no ambiente no qual se produz nanofios há a influência direta de diversas impurezas que podem ser agregadas ao nanofio. Portanto, torna-se natural investigar como essas impurezas afetam as distâncias entre átomos na cadeia atômica linear [75] já que várias delas não podem ser observadas diretamente através de microscopia eletrônica devido a problemas de contraste. No entanto, a natureza desse problema abrange a descrição de interações entre metais e impurezas não-metálicas em situações diferentes do sólido volumétrico ou *bulk*, tornando-o impraticável descrevê-lo por dinâmica molecular Tight-Binding ou por potenciais empíricos. Portanto, torna-se necessário uma abordagem sob uma perspectiva *ab-initio* baseada na teoria do funcional densidade. Nesta perspectiva, poderíamos também estudar a densidade de estados e de carga de átomos da cadeia atômica linear e das pontas e verificar diretamente a influência das impurezas na estrutura eletrônica destas estruturas.

Outra linha de investigação são os cálculos de transporte, que podem ser feitos através de cálculos *ab-initio* aliados a um formalismo de funções de Green fora do equilíbrio [76], no qual podemos observar diretamente como a presença de impurezas afetam o transporte eletrônico ao longo destas estruturas. Este estudo, permite comparar diretamente resultados via simulação computacional com medidas que relacionam o perfil de condutância dos nanofios para diferentes direções de alongação, ou seja, poderíamos relacionar diretamente a evolução da geometria estrutural com o transporte eletrônico, colaborando ainda mais para o entendimento de como estes nanofios se comportam.

Enfim, acreditamos que somente através de uma compreensão profunda acerca das propriedades mecânicas e de transporte de nanocondutores, poderemos num futuro próximo usufruir de todo potencial tecnológico da eletrônica molecular ou nanoeletrônica. Portanto, esperamos que este trabalho e os que estão por vir, possam contribuir de maneira significativa neste sentido.

Apêndice A

Exemplo de cálculo de parâmetro SK

Para exemplificar o cálculo feito no trabalho de Slater e Koster, calcularemos a energia $E_{xx'}$, que na notação do trabalho original de ambos, corresponde a energia dada pela interação entre orbitais tipo p_x (Fig. A.1).

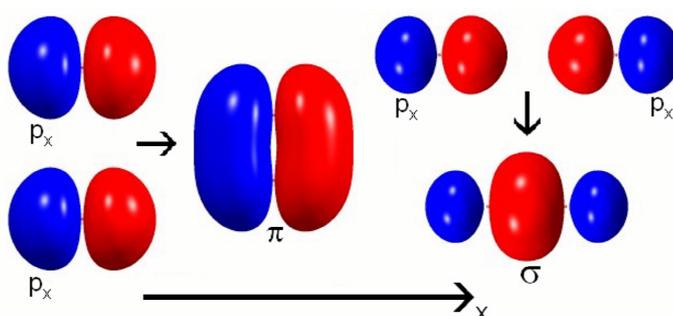
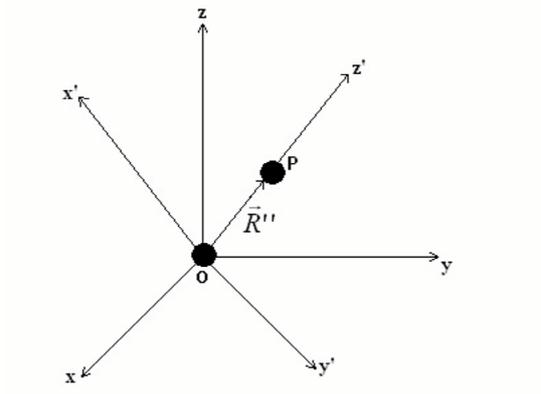


Figura A.1: Ligação π (aproximação lateral) e σ (interpenetração frontal) entre dois orbitais p_x .

Considere um átomo fixo na origem e um outro em um ponto P qualquer. Usando coordenadas esféricas, considere um segundo sistema de coordenadas com a mesma origem do sistema original, mas rotacionado de tal forma que o vetor \vec{R}'' fique sobre o eixo O'_z (vide Fig. A.2 abaixo). Desta maneira, podemos expressar os harmônicos esféricos de um determinado conjunto de eixos em harmônicos esféricos correspondentes a um outro conjunto. Logo, podemos escrever que:

$$\begin{pmatrix} O_x \\ O_y \\ O_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & l \\ a_{21} & a_{22} & m \\ a_{31} & a_{32} & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O'_x \\ O'_y \\ O'_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Onde l , m e n são os cossenos diretores do vetor \vec{R}'' dado por $\sin \theta \cos \phi$, $\sin \theta \sin \phi$ e $\cos \theta$ respectivamente, em relação ao sistema original já que O'_z passa pela reta que une os dois átomos. Estabelecida a geometria do problema, devemos escrever as funções de onda atômicas do tipo p calculadas a partir da


 Figura A.2: Sistema de coordenadas $O_{x'y'z'}$ e O_{xyz} .

equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio:

$$p_+ = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \quad (m_l = 1), \quad p_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad (m_l = 0) \quad e \quad p_- = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (m_l = -1) \quad (\text{A.2})$$

E, finalmente temos que:

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_+ + p_-) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.3})$$

$$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}}(p_+ - p_-) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.4})$$

$$p_z = p_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad (\text{A.5})$$

Agora, devemos encontrar a componente x do orbital p que está sobre o sistema $O_{x'y'z'}$ em relação ao sistema O_{xyz} . Usando a matriz de transformação acima, obtemos $p_x = a_{11}p'_x + a_{12}p'_y + lp'_z$ que pode ser reescrito como

$$p_x = \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})(p'_x - ip'_y) + \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})(p'_x + ip'_y) + lp'_z \quad (\text{A.6})$$

Substituindo as equações A.3 a A.5 nesta expressão, obtemos:

$$p_x = \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})p_- + \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})p_+ + lp_0 \quad (\text{A.7})$$

Finalmente, podemos calcular a energia em 2.18 da seguinte forma:

$$E_{xx'}(\vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \times$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})^2 \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11}^2 - a_{12}^2)l \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11} - ia_{12})^2 \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11}^2 - a_{12}^2) \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})l \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11} + ia_{12})l \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{11} - ia_{12})l \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & l^2 \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r
 \end{aligned} \tag{A.8}$$

Analisando as nove integrais acima, observamos que seis delas são nulas pois $\int_0^{2\pi} e^{im\phi} d\phi = 0$ para m inteiro. Desta forma, a expressão acima se reduz a:

$$\begin{aligned}
 E_{xx'}(\vec{R}'') &= \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \times \\
 & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & \frac{1}{2}(a_{11}^2 + a_{12}^2) \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r + \\
 & l^2 \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Seguindo a notação explicada anteriormente, podemos rotular as integrais de dois centros da seguinte forma:

$$V_{pp\sigma} = \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \tag{A.10}$$

$$V_{pp\pi} = \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r = \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r \tag{A.11}$$

Sabendo que numa matriz de rotação na qual as linhas e colunas são ortogonais, podemos escrever para a primeira linha que: $a_{11}^2 + a_{12}^2 + l^2 = 1$. Finalmente, usando este resultado podemos reescrever A.9 como,

$$E_{xx'}(\vec{R}'') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} [l^2 V_{pp\sigma} + (1 - l^2) V_{pp\pi}] \tag{A.12}$$

que corresponde a energia dada pela interação entre dois orbitais tipo p_x calculada por Slater e Koster.

Apêndice B

Teorema de Hellman-Feynman

Considerando um Hamiltoniano dependente de uma variável λ real e $|\psi\rangle$ um autovetor normalizado de $H(\lambda)$, podemos escrever que:

$$H(\lambda)|\psi\rangle = E(\lambda)|\psi\rangle \quad (\text{B.1})$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (\text{B.2})$$

A partir da equação B.1 acima temos que:

$$E(\lambda) = \langle\psi|H(\lambda)|\psi\rangle \quad (\text{B.3})$$

Derivando a equação acima com respeito a λ , temos que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle + \left(\frac{d}{d\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right)H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)\left(\frac{d}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right) \quad (\text{B.4})$$

Usando a equação B.1 e o seu adjunto, temos que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle + E(\lambda)\left[\left(\frac{d}{d\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|\left(\frac{d}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right)\right] \quad (\text{B.5})$$

No lado direito da equação acima entre colchetes, temos $\frac{d}{d\lambda}\langle\psi|\psi\rangle = 0$, pela equação B.2. Podemos concluir finalmente que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle \quad (\text{B.6})$$

que é o enunciado do teorema de Hellman-Feynman. Considerando a variável λ como a posição dos átomos dado por \vec{R} , podemos calcular diretamente as forças utilizando:

$$F(\vec{R}) = -\frac{d}{d\vec{R}}E(\vec{R}) = -\langle\psi|\frac{d}{d\vec{R}}H(\vec{R})|\psi\rangle \quad (\text{B.7})$$

Como na formulação *Tight-Binding* detalhada no segundo capítulo, tanto o Hamiltoniano quanto a energia total são descritas somente em função da distância entre dois átomos obtida através do vetor \vec{R} , podemos calcular as forças utilizando a equação B.7 acima.

Apêndice C

Parâmetros SK para cobre e ouro

A seguir, temos as tabelas com os valores dos parâmetros Slater e Koster para cobre e ouro, utilizados no nosso trabalho:

Parâmetros On-Site (eq. 2.29)				
$\lambda = 0.145617816949E+01 \text{ a.u.}^{-1/2}$				
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,291179442078E-01	0,608612040825E+02	-0,580815805783E+04	0,225817615341E+06
<i>p</i>	0,344716987246E+00	0,888191059298E+02	-0,627796769797E+04	0,175924743450E+06
<i>t_{2g}</i>	-0,290980998425E-02	-0,280134504507E+01	0,439691173572E+03	-0,133435774471E+05
<i>e_g</i>	-0,290980998425E-02	-0,280134504507E+01	0,439691173572E+03	-0,133435774471E+05
Parâmetros de Hopping (eq. 2.30)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>H_{ssσ}</i>	-0,597191735504E+01	0,157276992857E+01	-0,447299469804E+00	0,968392496859E+00
<i>H_{spσ}</i>	0,142228825776E+01	0,111328503057E+00	0,209048736613E-01	0,816193556611E+00
<i>H_{ppσ}</i>	-0,699924962951E+00	0,685983943326E+00	-0,283976143863E-01	0,766161691504E+00
<i>H_{ppπ}</i>	-0,194951465694E-01	-0,157553504153E+01	0,301142535846E+00	0,943349455985E+00
<i>H_{sds}</i>	-0,487019125256E+00	-0,122729421901E+00	-0,282606250674E-01	0,925507793241E+00
<i>H_{pds}</i>	-0,290425374224E+00	-0,715797951782E-01	0,137648233927E-02	0,743208041114E+00
<i>H_{pdπ}</i>	-0,186619297102E+01	0,827909641955E+00	0,129381300114E+00	0,105155367074E+01
<i>H_{dds}</i>	-0,264216452809E+01	0,612527278745E+00	-0,411141233432E-01	0,811325004989E+00
<i>H_{ddπ}</i>	0,697425666621E+01	-0,173638099984E+01	0,168047875555E+00	0,101445807107E+01
<i>H_{ddδ}</i>	-0,122136143098E+00	-0,106786813791E+00	-0,573634877781E-01	0,114358651642E+01
Parâmetros de Overlap (eq. 2.30)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>S_{ssσ}</i>	-0,187763110058E+01	0,999745133711E+00	0,294871103015E+00	0,963163153997E+00
<i>S_{spσ}</i>	0,349830122695E+02	-0,130114254052E+02	0,607050297159E+00	0,986803443924E+00
<i>S_{ppσ}</i>	0,469831980051E+02	-0,150210237460E+02	0,423592218489E+00	0,103136127318E+01
<i>S_{ppπ}</i>	-0,452858187471E+02	0,212940485258E+02	-0,222119065584E+01	0,973686678526E+00
<i>S_{sds}</i>	0,185975554048E+01	-0,101721693929E+01	0,361939123784E-01	0,113738864025E+01
<i>S_{pds}</i>	0,151404237752E+01	-0,648815291269E+00	-0,301781892056E+00	0,107714476838E+01
<i>S_{pdπ}</i>	-0,824947586413E+01	0,737040055222E+00	0,202806401480E-01	0,102268934886E+01
<i>S_{dds}</i>	0,552906497058E+01	0,859731091202E-01	-0,303881382425E+00	0,101972266315E+01
<i>S_{ddπ}</i>	-0,856025085531E+01	0,413682082679E+00	0,561269698491E+00	0,119817640580E+01
<i>S_{ddδ}</i>	0,836929253859E-01	-0,307737391082E+00	0,754080691966E-01	0,983776299155E+00

Tabela C.1: Parâmetros Slater e Koster do cobre utilizados nas simulações.

Parâmetros On-Site (eq. 2.29)				
$\lambda = 0.139071074005E+01 \text{ a.u.}^{-1/2}$				
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,750259752108E-01	0,161544203740E+02	-0,410802498542E+03	0,467656015461E+05
<i>p</i>	0,456519480362E+00	0,744512222641E+02	-0,139283437461E+04	0,26312778076E+05
<i>t_{2g}</i>	-0,749899755791E-02	-0,236860963346E+00	0,119904204839E+03	-0,307676399059E+04
<i>e_g</i>	-0,749899755791E-02	-0,236860963346E+00	0,119904204839E+03	-0,307676399059E+04
Parâmetros de Hopping (eq. 2.30)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a. ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>H_{ssσ}</i>	-0,110415043076E+01	-0,493413555652E+00	-0,125315249214E+00	0,905670828826E+00
<i>H_{spσ}</i>	0,197454833543E+01	-0,147603151311E+00	-0,525570599541E-02	0,698509546821E+00
<i>H_{ppσ}</i>	-0,304121531066E+01	0,156410387515E+01	0,147621212803E+00	0,896806248838E+00
<i>H_{ppπ}</i>	0,168934579745E+01	-0,189485064733E+01	0,306031427750E+00	0,846379520188E+00
<i>H_{sdσ}</i>	-0,117323760373E+01	0,114414428747E+00	-0,597403601101E-03	0,679411809120E+00
<i>H_{pdσ}</i>	0,178060671275E+01	-0,139491322869E+01	-0,183835855075E-01	0,924752681542E+00
<i>H_{pdπ}</i>	0,399782189522E+01	-0,836055753601E+00	0,132362544064E+00	0,996854873190E+00
<i>H_{ddσ}</i>	-0,449273255072E+01	0,405525357593E-02	0,116715221275E-01	0,898924391406E+00
<i>H_{ddπ}</i>	0,784541172727E+01	-0,514122793052E+00	-0,279710113971E-01	0,958040782557E+00
<i>H_{ddδ}</i>	-0,138419932530E+02	0,408568518243E+01	-0,375222571787E+00	0,109793292551E+01
Parâmetros de Overlap (eq. 2.30)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a. ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>S_{ssσ}</i>	-0,520988362182E+01	0,695262219045E+00	0,517288420299E+00	0,945611704262E+00
<i>S_{spσ}</i>	0,112196508170E+02	-0,188552115061E+01	-0,489540981666E+00	0,107340294050E+01
<i>S_{ppσ}</i>	0,361234241509E+03	0,337626588543E+01	-0,294513844748E+02	0,131942827991E+01
<i>S_{ppπ}</i>	-0,788265208484E+01	0,189864070061E+01	0,299421587282E+00	0,108514126558E+01
<i>S_{sdσ}</i>	0,922351673594E+01	-0,333045459789E+01	0,314902143263E+00	0,815909434791E+00
<i>S_{pdσ}</i>	-0,196276672740E+02	0,959216423678E+00	0,926775836187E+00	0,990874410500E+00
<i>S_{pdπ}</i>	-0,380809700876E+01	-0,244197932386E+00	0,806562607502E-01	0,105561803778E+01
<i>S_{ddσ}</i>	0,735710562028E+00	0,371125921352E+00	0,692468590115E-01	0,990163598662E+00
<i>S_{ddπ}</i>	-0,407574087709E+01	-0,611285022008E+00	0,154550734934E-01	0,100572947243E+01
<i>S_{ddδ}</i>	0,369266584584E+02	0,119103746120E+00	-0,118019607002E+01	0,121185635747E+01

Tabela C.2: Parâmetros Slater e Koster do ouro utilizados nas simulações.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] N. Agraït, A. L. Yeyati e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Reports* **377**, 81 (2003).
- [3] <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>
- [4] *Scientific American Brasil*, junho (2002).
- [5] *Scientific American*, junho (2000).
- [6] *Nature*, 13 de junho (2002).
- [7] N. Agraït, J. G. Rodrigo e S. Vieira, *Phys. Rev. B* **47**, 012345 (1993).
- [8] V. Rodrigues, T. Fuhrer, e D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 004124 (2000).
- [9] J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão e D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126103 (2004).
- [10] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, e R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 001362 (1996).
- [11] M. Remeika e A. Bezryadin, *Nanotechnology* **16**, 1172 (2005).
- [12] Y. Chen, J. Hsu e H. Lin, *Nanotechnology* **16**, 1112 (2005).
- [13] H. Pan, H. Sun, C. Poh, Y. Feng e J. Lin, *Nanotechnology* **16**, 1559 (2005).
- [14] J. J. Boote e S. D. Evans, *Nanotechnology* **16**, 1500 (2005).
- [15] J. W. Kang e H. J. Hwang, *Comp. Materials Science* **27**, 305 (2003).
- [16] S. Ju, J. Lin e W. Lee, *Nanotechnology* **15**, 1221 (2004).
- [17] J. W. Kang, J. J. Seo, K. R. Byun e H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **66**, 125405 (2002).
- [18] W. Y. Choi, J. W. Kang e H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **68**, 193405 (2003).
- [19] J. Wang, X. Chen, G. Wang, B. Wang, W. Lu e J. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 085408 (2002).
- [20] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).

- [21] Y. Kondo e K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 003455 (1997).
- [22] E. Z. da Silva, Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, pág. 309 (2002).
- [23] R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach e R. B. Laibowitz, Phys. Rev. Lett. **54**, 002696 (1985).
- [24] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït e J. M. van Ruitenbeek, Nature **395**, 783 (1998).
- [25] Y. Kondo e K. Takayanagi, Science **289**, **606** (2000)
- [26] V. Rodrigues e D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001).
- [27] V. Rodrigues e D. Ugarte, Eur. Phys. J. D **16**, 395 (2001).
- [28] V. Rodrigues e D. Ugarte, Phys. Stat. Sol. (b) **230**, 475 (2002).
- [29] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).
- [30] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues e D. Ugarte, Phys. Rev. B **67**, 045412 (2003).
- [31] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues e D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **88**, 076105 (2002).
- [32] V. Rodrigues e D. Ugarte, Mat. Sci. Eng. B **96**, 188 (2002).
- [33] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).
- [34] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, ICP (1998).
- [35] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Ed. Livraria da Física-SP (2004).
- [36] J. C. Slater e G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [37] P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [38] D. A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, Plenum-NY (1986).
- [39] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Topics in Comp. Mat. Science, Cap. 5, 169 (1998).
- [40] D. A. Papaconstantopoulos e M. J. Mehl, J. Phys. Condens. Matter **15** R413 (2003).
- [41] R. E. Cohen, M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **50**, 014694 (1994).
- [42] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 004519 (1996).
- [43] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

- [44] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [45] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [46] K. Capelle, Braz. J. Phys. **36**, 1318 (2006).
- [47] <http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/static/>
- [48] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Europhysics Lett. **60**, 248 (2002).
- [49] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, I. I. Mazin, N. C. Bacalis e W. E. Pickett, J. of Apl. Phys. **89**, 6880 (2001).
- [50] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001).
- [51] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. B **69**, 115411 (2004).
- [52] G. M. Wang, D. A. Papaconstantopoulos e E. Blaisten-Barojas, J. of Phys. and Chem. of Solids **64**, 185 (2003).
- [53] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos e F. S. Khan, Phys. Rev. B **63**, 195101 (2001).
- [54] F. Ercolessi, Molecular Dynamics Primer, Spring College in Computational Physics, ICTP (1997).
- [55] M. P. Allen e D. J. Tildesley, Computer Simulations of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [56] A. Rahman, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).
- [57] F. H. Stillinger e T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 005262 (1985).
- [58] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 006991 (1988).
- [59] F. Cleri e V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 000022 (1993).
- [60] <http://cst-www.nrl.navy.mil/mehl/tbmd/>
- [61] G. M. Faccin, Simulações computacionais de ligas de cobre e ouro usando dinâmica molecular com potenciais empíricos - Relatório Parcial de Atividades de Inic. Científica (2004).
- [62] S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
- [63] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [64] H. Park, J. Park, A. K. L. Lin, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos and P. L. McEuen, Nature **407**, 57 (2000).
- [65] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor and H. V. Lohneysen, Phys. Rev. Lett. **88**, 176804 (2002).

- [66] J. W. Kang e H. J. Hwang, *Nanotechnology* **12**, 295 (2001).
- [67] R. H. M. Smith, C. Untiedt, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001)
- [68] S. R. Bahn e K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
- [69] Comunicação privada com K. Takayanagi.
- [70] Y. Oshima, A. Onga e K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- [71] Y. Oshima, H. Koizumi, K. Mouri, H. Hirayama e K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **65**, 121401 (2002).
- [72] O. Gülseren, F. Ercolessi e E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 003775 (1998).
- [73] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016104 (2006).
- [74] W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
- [75] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 036101 (2003).
- [76] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Brazilian Journal. Phys.* **36** (3A), 799 (2006).